



---

Р.Б.ГУН

**НЕФТЯНЫЕ  
БИТУМЫ**

187366



МОСКВА  
«ХИМИЯ»  
1989

ББК 6П7.5  
Г 93  
УДК 665.637.8

Рецензент: **А. А. Черепанов**

**Гун Р. Б.**

Г93 Нефтяные битумы: Учеб. пособие для рабочего образования. – М.: Химия, 1989. (Б-чка молодого рабочего) – 152 с.: ил.

ISBN 5–7245–0258–5

В книге приведены классификация, состав и свойства нефтяных битумов, способы их производства, разлив, транспортирование, хранение и применение. Даны анализ технико-экономических показателей различных способов получения битумов, рекомендации по интенсификации процессов производства улучшенных битумов, по реконструкции установок, технологические схемы и схемы комплексной автоматизации установки колонного типа непрерывного действия. Описаны особенности переработки тяжелых нефтей с получением окисленных битумов, а также получение битумов на асфальтобетонных заводах. Рассмотрены аварийные случаи, их предотвращение и ликвидация, вопросы охраны природы.

Книга предназначена для старших операторов, операторов и помощников операторов нефтеперерабатывающих предприятий, учащихся техникумов и производственно-технических училищ нефтяного профиля, специалистов дорожного хозяйства.

Г  $\frac{2804020200\ 047}{050(01)\ 89}$  – 47 89

ББК 6П7.5

ISBN 5–7245–0258–5

© Издательство «Химия», 1989

## ВВЕДЕНИЕ

Битум был первым продуктом из нефти, которым пользовался человек: уже за 3 800 лет до нашей эры его применяли как строительный материал. Природные битумы и асфальты, добываемые в районах нефтяных месторождений, использовались в качестве связующих, антисептических, противокоррозионных и водонепроницаемых материалов, для строительства зданий и банен, водопроводных и водосточных каналов, туннелей, зерно- и водохранилищ, дорог, в судостроении. Битумами покрывали хранилища для зерна, скрепляли плиты стен и полов в храмах, их применяли в медицине и для мумификации трупов. Консервирующее свойство битумов обусловлено их высокой водо- и воздухонепроницаемостью. С развитием нефтяной промышленности возросла переработка асфальтосмолистых нефтей, увеличилось производство и улучшилось качество битумов, которые вытеснили природный асфальт, но добыча последнего продолжается до сих пор.

В настоящее время битум широко применяют в строительстве, промышленности, сельском хозяйстве и реактивной технике, а также для защиты от радиоактивных излучений. Ведущей областью применения битумов является строительство и ремонт дорог, жилых домов, промышленных предприятий и аэродромов.

Потребление битумов во всех странах мира непрерывно возрастает. Ведущее место занимает США, где потребление битумов почти в два раза больше, чем в европейских странах. Такое потребление битумов в США и западноевропейских странах объясняется разветвленностью сети дорог и большой нагрузкой автотранспорта. Например, на 1 млн. населения протяженность дорог в США и Канаде составляет около 23 тыс. км, что в 3,5 раза больше чем в ФРГ. Производство битумов на душу населения в нашей стране меньше, чем в Японии и Франции в 1,3-1,5 раза, Бельгии, Швейцарии, Норвегии и Голландии в 1,6-1,7 раза, ФРГ и Австрии в 2, Канаде в 5,5 раза и США в 3,9 раза. Доля дорожных покрытий с применением битума в СССР составляет 93-95% всех усовершенствованных покрытий и лишь 3-5% падает на покрытия с применением цементобетона.

Производство нефтяных битумов в СССР достигло значительного развития: к настоящему времени по сравнению с 1938 г. оно увеличилось примерно в 30 раз. Однако, несмотря на бурный рост производства потребность в битумах удовлетворяется только на 80%, а по дорожным битумам на 63%.

Растет мощность нефтеперерабатывающей промышленности по производству нефтяных битумов, причем преобладающее количество битумов вырабатывают на установках средней (200-300 тыс. т в год) и большой (500-1200 тыс. т в год) мощности. Помимо производства битумов на нефтеперерабатывающих предприятиях в СССР осуществляется строительство битумных установок, территориально расположенных ближе к потребителю. Их мощности незначительны 10-60 тыс. т в год битума. Совершенствование технологии битумного производства позволит интенсифицировать процесс и улучшить свойства битумов.

# КЛАССИФИКАЦИЯ, СОСТАВ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ БИТУМОВ. ОСНОВНЫЕ СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ

## КЛАССИФИКАЦИЯ БИТУМОВ

Под термином «битум» понимают жидкие, полутвердые или твердые соединения углерода и водорода с небольшим количеством кислорода, серы, азотсодержащих веществ и металлов и значительным содержанием асфальтено-смолистых веществ, хорошо растворимых в сероуглероде, хлороформе и других органических растворителях. Битумы могут быть природного происхождения или получены при переработке нефти, торфа, углей и сланцев.

В зависимости от характера применения отечественные битумы подразделяют на группы, подгруппы и марки, представленные в табл. 1.

## СОСТАВ БИТУМОВ

Битумы представляют собой сложную смесь высокомолекулярных углеводородов нефти и их гетеропроизводных, содержащих кислород, серу, азот и металлы (ванадий, железо, никель, натрий и др.). Элементный состав битумов примерно следующий [% (масс.)]: углерода 80–85, водорода 8,0–11,5, кислорода 0,2–4,0, серы 0,5–7,0, азота 0,2–0,5. В битумах из нефтей месторождений Кавказа содержание кислорода сравнительно высоко, а содержание азота незначительно.

Содержание серы в битумах, полученных из нефтей различных месторождений, колеблется в широких пределах, например, из бакинских нефтей – 0,8%, из туймазинской нефти – 3,0%, из ромашкинской нефти – 3,5%.

Для определения компонентного состава битумов разработано большое число методов. Общепринятым методом определения соединений различных классов и групп является разделение веществ по их избирательному отношению к растворителям и адсорбентам. Применяя разные методы разделения битумов и растворители, получают различные результаты по числу групп, их содержанию и структуре. Так, доля асфальтенов, осажденных при помощи петролейного эфира, меньше, чем при использовании *n*-гептана. По методу Маркуссона битумы разделяют на масла, смолы, асфальтены, асфальтогеновые кислоты и их ангидриды. Часто пользуются делением битума на *асфальтены* и *мальтены*, представляющие собой сумму масел и смол. Исследования свойств мальтенов, полученных в результате осаждения асфальтенов из гудронов смесей татарских (I) и западносибирских нефтей (II), и битумов, полученных из этих гудронов, приведены в табл. 2.

*Масла* снижают твердость и температуру размягчения битумов, увеличивают их текучесть и испаряемость. Молекулярная масса масел

Таблица 1. Ассортимент товарных битумов, выпускаемых в СССР

Группа	Подгруппа	Марка	Стандарт
Битумы нефтяные вязкие	Дорожные	БНД-200/300, БНД-130/200, БНД-90/130, БНД-60/90, БНД-40/60, БН-200/300, БН-130/200, БН-90/130, БН-60/90, БН-50/50, БН-70/30, БН-90/10 БНСК-5	ГОСТ 22245-76 ГОСТ 6617-76 ТУ 38 101397-73 ГОСТ 9548-74 ТУ 38 101566-75
	Строительные	БНК-45/180, БНК-90/40, БНК-90/30 Для производства кровельных покрытий и гидроизоляции	ГОСТ 8771-76 ГОСТ 21822-76
	Кровельные	Для заливочных аккумуляторных мастик Для лакокрасочных продуктов, шинной, электротехни- ческой и других отраслей; марки Б, В и Г Для резиновой, шинной и других отраслей; рубликсы марок А и Б	ГОСТ 781-68
Специальные	Для изоляции трубопроводов марок БНИ-IV-3, БНИ- IV, БНИ-V	ГОСТ 9812-74	
	Для гидроизоляции подземных сооружений, пролетных строений, для производства звукоизоляционных изде- лий - Пластбит I высшей категории, Пластбит I, Пласт- бит II высшей категории, Пластбит II	ТУ 38 101580-75	
	Для получения мастиков, основы для покрытий по металлу АБ-2	ТУ 39-013-73	
Битумы нефтяные жидкие	Для смазывания горячих шеек валков прокатных ста- нов БНВ-1, для заливки катушек зажигания автотрак- торного электрооборудования БНВ-2	ТУ 38 101456-74	
	БГ-25/40, БГ-40/70, БГ-70/130, СГ-40/70, СГ-70/130, СГ-130/200, МГ-25/40, МГ-40/70, МГ-70/130, МГ-130/200 Д-1, Д-2, Д-3, Д-4, Д-5, Д-6	ГОСТ 11955-74	
	Для дорожных работ и обмазки фундаментов и древе- сины марок ДН-7, ДН-8	ГОСТ 4641-74 ТУ 6-16-1163-67	
Битумы сланцевые вязкие	БС-0, БС-1, БС-2, БС-3, БС-4, БС-5, БС-6	ТУ 6-08-304-74	
	БС-1, БС-11, БС-111	ТУ 38 10941-75	
Битумы сланцевые жидкие	С-1, С-2, С-3, С-4, С-5, С-6	ТУ 6-08-304-74	
	Дорожные и окра- сочно-изоляционные Дорожные и кровельные		

Таблица 2. Характеристика асфальтенов и мальтенов гудрона и битумов, полученных окислением гудронов

Показатель	Гудрон I	Битумы из гудрона I				Гудрон II	Битумы из гудрона II		
Температура размягчения, °С	36	45	49	55	22	46,5	48	50	
<i>Характеристика асфальтенов</i>									
Содержание, % (масс.)	9,5	20,0	22,8	24,0	4,5	21,8	23,0	24,0	
Плотность при 20 °С, кг/м <sup>3</sup>	1140	1180	1240	1280	1120	1160	1200	1250	
Элементный состав, % (масс.):									
С	83,90	84,02	85,24	86,10	83,75	83,95	84,20	85,44	
Н	8,80	7,63	6,26	5,13	9,35	8,21	7,48	5,98	
N	0,88	0,94	0,97	1,12	0,87	0,91	0,97	1,09	
S	2,81	2,99	3,02	3,0	2,48	2,52	2,87	2,90	
O	3,61	4,42	4,51	4,65	3,55	4,41	4,48	4,59	
<i>Характеристика мальтенов</i>									
Плотность при 20 °С, кг/м <sup>3</sup>	922,7	931,0	935,0	956,0	915,4	921,7	928,5	930,5	
Вязкость кинематическая при 100 °С, мм <sup>2</sup> /с	22,54	22,86	23,06	24,13	20,54	21,23	23,90	24,01	
Температура застывания, °С		52	48	42	55	49	46	44	
Коксуемость, %	1,2	1,3	1,5	1,9	0,9	1,1	1,2	1,5	

колеблется в диапазоне 240–800 (обычно 360–500), атомное отношение С:Н, характеризующее степень ароматичности, обычно равно 0,55–0,66\*.

Химический состав масляного компонента битумов зависит от исходной нефти и исходного сырья для окисления. Так, повышение глубины отбора масляных дистиллятов из мазута снижает содержание парафино-нафтеновых соединений. Длительный нагрев сырья в процессе вакуумной перегонки мазута ведет к уплотнению бициклических ароматических соединений и уменьшению этого компонента в гудроне. Еще более глубокие изменения протекают в процессе окисления сырья.

Характеристика масляных соединений, входящих в состав битумов, следующая. Парафиновые соединения нормального и изостроения с числом атомов углерода 26 и более имеют плотность 790–820 кг/м<sup>3</sup>, коэффициент преломления 1,44–1,47, молекулярную массу 240–600, температуру кипения 350–520 °С и плавления 56–90 °С. Нафтеновые углеводороды содержат от 20 до 35 атомов углерода; плотность их 820–870 кг/м<sup>3</sup>, коэффициент преломления 1,47–1,49, молекулярная мас-

\* В связи с тем, что содержащиеся в масляной части битума парафино-нафтеновые и ароматические углеводороды содержат кислород, серу и даже азот, их, строго говоря, нельзя назвать углеводородами, поэтому в дальнейшем их будем называть соединениями, а масляную часть битумов не называть углеводородной.

са 450–650. У ароматических соединений при переходе от моно- к полициклическим боковые алифатические цепи укорачиваются. Моноциклические ароматические соединения, выделенные из битумов, имеют коэффициент преломления 1,49–1,53 и молекулярную массу 450–620, бициклические 1,535–1,590 и 430–600, а полициклические – коэффициент преломления  $> 1,59$  и молекулярную массу 420–670 соответственно.

Положение в цепи и строение заместителя могут резко влиять на свойства углеводорода, например на температуру плавления и стеклования, вязкость и др. Моноциклические ароматические соединения представляют собой, как правило, молекулы с одним бензольным ядром и более или менее длинными боковыми алкильными цепями. В их составе могут быть от одного до трех и более нафтеновых колец, а также гетероорганические соединения, включающие атомы серы, реже азота и кислорода. Сера обычно входит в состав циклической части молекулы и иногда может служить мостиковой связью. В составе бициклических ароматических соединений присутствуют как гомологи нафталина, так и гомологи бензола, но в них больше соединений, включающих S, N и O.

Смолы при обычной температуре – это твердые вещества красновато-бурого цвета, их плотность 990–1080 кг/м<sup>3</sup>. Они являются носителями твердости, пластичности и растяжимости битумов. Смолы относятся к высокомолекулярным органическим соединениям циклической и гетероциклической структуры высокой степени конденсации, связанным между собой алифатическими цепями. В их состав входят, кроме углерода и водорода, кислород, сера, азот и другие элементы, включая металлы; молекулярная масса смол находится в пределах 300–2500.

Смолы являются промежуточными веществами между маслами и асфальтенами. Переход от смол к асфальтенам сопровождается дальнейшим повышением доли атомов углерода в ароматических структурах с увеличением их конденсированности, что подтверждается понижением содержания водорода и возрастанием отношения C:H. Число атомов углерода в соединениях, составляющих смолы, доходит до 80–100. По сравнению с асфальтенами число и длина боковых алифатических цепей в смолах больше. Атомное отношение C:H обычно равно 0,6–0,8, температура размягчения составляет 35–90 °C.

Для отделения смол от асфальтенов используют легкие насыщенные углеводороды C<sub>5</sub>–C<sub>6</sub>, в которых хорошо растворяются первые и не растворяются последние. Для отделения смол от масел применяют хроматографический метод.

Асфальтены являются продуктами уплотнения смол. Однако их нельзя рассматривать как чисто полимерные соединения, так как они образуются из сложных смесей исходных веществ, способных к разнообразным превращениям, включающим образование и высокомолекулярных и низкомолекулярных веществ. В свободном виде асфальтены представляют собой твердые неплавящиеся хрупкие вещества черного или бурого цвета. В отличие от других компонентов битумов они нерастворимы в насыщенных углеводородах нормального строения (C<sub>5</sub>–C<sub>7</sub>), а также в смешанных полярных растворителях – спиртоэфирных смесях и низкокипящих спиртах, в нефтяных газах (метане, этане,

пропане и др.), но легко растворимы в бензоле и его гомологах, сероуглероде, хлороформе и четыреххлористом углероде.

*Асфальтогеновые кислоты и их ангидриды* – вещества коричнево-серого цвета, густой смолистой консистенции. Асфальтогеновые кислоты легко растворяются в спирте или хлороформе и трудно – в бензине; плотность их более  $1000 \text{ кг/м}^3$ . Содержатся в нефтяных битумах в небольших количествах. Асфальтогеновые кислоты и их ангидриды стабилизируют коллоидную структуру битума.

Карбены и карбоиды являются высокоуглеродистыми продуктами высокотемпературной переработки нефти и ее остатков. Карбены не растворимы в четыреххлористом углероде, карбоиды – в сероуглероде.

Состав битума зависит от природы нефти, состава исходного сырья (нефтяных остатков) и от технологии его производства. Он различен для битумов одинаковой температуры размягчения, полученных из разных нефтей. Так, битумы с температурой размягчения  $49^\circ\text{C}$  из остатков нефти содержат 48% (масс.) масел, 51% (масс.) смол и 1% (масс.) асфальтенов, тогда как битумы из остатков нагилениелской нефти содержат больше асфальтенов и меньше смол – 53, 32 и 15% соответственно.

## МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СОСТАВА БИТУМОВ

Детальные исследования состава битумов включают определение группового состава, размера молекул узких фракций, отношения С:Н, числа ароматических и нафтеновых ядер, числа и длины боковых цепей. Химический состав битумов значительно меньше изучен, чем их физические, реологические и коллоидные свойства. Однако за последнее время благодаря применению новых методов и приборов в его изучении достигнут прогресс. К новым методам исследования состава битумов следует отнести: действие селективных растворителей, адсорбционную хроматографию, термодиффузию, диализ, электрическое осаждение, аддукцию мочевиной, спектроскопию, микроскопию, электронный парамагнитный и ядерный магнитный резонанс, рентгеноскопию и др.

**Общепринятые методики анализа.** Определение фракционного состава. Фракционный состав жидких битумов находят по ГОСТ 11504-65. Он определяется содержанием фракций, выкипающих до  $225$ ,  $315$  и  $360^\circ\text{C}$ , и характеризует физико-химические свойства жидких битумов в дорожных покрытиях. После отбора фракций, выкипающих до  $360^\circ\text{C}$ , определяют пенетрацию и растяжимость при  $25^\circ\text{C}$ , температуру и время размягчения остатка.

Определение группового химического состава. Применяя разные методы и растворители для определения группового состава битумов, получают неодинаковые результаты. Так, содержание асфальтенов в битуме марки БН-70/30 с изооктаном при кратности 20:1 составляет 20,7%, а при кратности 40:1 18,7% (масс.). В случае применения *n*-гептана (10:1) по методу А. Бестужева содержание в том же битуме асфальтенов составляет 10,8%. Наибольшее применение при исследовании компонентного состава битумов нашли лишь несколько методик.



Представляет интерес методика определения группового химического состава битумов, разработанная ВНИИ НП при участии СоюзДорНИИ и Одесского НПЗ. Согласно этой методике анализ проводят в три стадии: выделение (осаждение) асфальтенов, разделение масел и смол хроматографией, разделение смол, выделение асфальтенов методом осаждения, разделение масел и смол на крупнопористом силикагеле и проведение хроматографического анализа. Преимущество методики заключается в возможности установления точной границы между углеводородной частью битума и смолами, значительном сокращении времени для их разделения и в использовании доступных бензиновых фракций в качестве растворителя.

## **ВЛИЯНИЕ КОМПОНЕНТОВ БИТУМА НА ЕГО СВОЙСТВА**

Содержание и химический состав компонентов битума влияет на его физико-химические свойства. Рассмотрим четырехкомпонентную систему – асфальтены, смолы, ароматические и насыщенные соединения. При изменении содержания одного из компонентов асфальтенов при условии постоянного соотношения двух других компонентов и содержания асфальтенов 25% свойства битумов изменяются следующим образом. Смолы уменьшают, насыщенные соединения увеличивают, а ароматические соединения не влияют на пенетрацию. Смолы увеличивают, насыщенные соединения уменьшают, а ароматические соединения не влияют на температуру размягчения битумов. Смолы увеличивают вязкость и немного изменяют вязкостно-температурную зависимость. Насыщенные соединения уменьшают вязкость и изменяют температурную зависимость, ароматические соединения не влияют ни на вязкость, ни на зависимость вязкости от температуры.

В трехкомпонентной системе – асфальтены, смолы и масла – можно обнаружить следующие зависимости. Пенетрация повышается с увеличением отношения масла/асфальтены и почти не зависит от содержания смол. Температура размягчения возрастает с уменьшением отношения масла/асфальтены и почти не зависит от содержания смол. Температура хрупкости понижается с увеличением отношения масла/асфальтены и не зависит от содержания смол. Растяжимость достигает максимума ( $> 100$  см) при отношении масла/асфальтены в интервале от 2 до 5. Для более твердых битумов влияние содержания смол незначительно; интервал пластичности находится в прямой пропорциональной зависимости главным образом от содержания асфальтенов, в некоторых случаях увеличение отношения масла/асфальтены повышает интервал пластичности.

Таким образом, зависимость вязкости от группового химического состава аналогична зависимости пенетрации и температуры размягчения: при понижении отношения масла/асфальтены она уменьшается. Ароматические соединения и смолы практически одинаково влияют на свойства битумов. Пенетрация почти не зависит от содержания ароматических соединений и смол, а определяется отношением насыщенные соединения/асфальтены, с возрастанием которого повышается. При

содержании в битуме менее 20% асфальтенов температура размягчения изменяется противоположно пенетрации: при повышении отношения насыщенные соединения/асфальтены температура размягчения понижается.

Температура хрупкости в области значений 20 °С подобно пенетрации не зависит от содержания ароматических соединений и смол, а определяется преимущественно отношением насыщенные соединения/асфальтены. В области низких значений (–18 °С) температура хрупкости практически зависит от содержания насыщенных соединений. Интервал пластичности определяется в основном отношением (ароматические соединения + смолы)/асфальтены. При его увеличении, а также при повышении содержания насыщенных соединений интервал пластичности уменьшается. Растяжимость битумов при 25 °С обычно выше 100 см при отношении насыщенные соединения/асфальтены, равном 2,3. С понижением этого отношения растяжимость резко уменьшается до нуля.

На качество битума существенно влияет характеристика масляного компонента. С возрастанием вязкости масел повышаются температуры размягчения и хрупкости битума, уменьшается пенетрация, проходит через максимум растяжимость. Большую роль играет «ароматичность» масел, т. е. отношение числа атомов углерода, находящихся в ароматических кольцах, к общему числу углеродных атомов в молекуле. За меру ароматичности принимают коэффициент растворяющей способности  $K_{р.с.}$ . Он равен сумме процентного содержания атомов углерода в ароматических кольцах и  $1/3$  процентного содержания атомов углерода в нафтеновых кольцах. Парафиновые соединения, содержащиеся в мальтеновой фракции, не обладают растворяющей способностью по отношению к асфальтенам, а растворяющая способность нафтеновых соединений в 3 раза меньше, чем ароматических. Исследования влияния парафина на свойства модельных битумов показали, что с добавлением 5% (масс.) парафина ( $t_{пл} = 46$  °С) температура размягчения битума понижается от 52 до 46 °С, пенетрация увеличивается от 91 до  $220 \cdot 0,1$  мм, растяжимость понижается от 100 до 35 см; температура хрупкости остается той же. С добавлением к тому же исходному битуму до 5% парафинов ( $t_{пл} = 76$  °С) температура размягчения битума повышается от 52 до 61 °С, пенетрация - от 91 до  $127 \cdot 0,1$  мм, растяжимость понижается от 100 до 12 см, а температура хрупкости несколько повышается (от минус 13 до минус 11 °С). В реальных условиях влияние парафиновых углеводородов на свойства битумов несколько иное.

## ОСНОВНЫЕ СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ БИТУМОВ

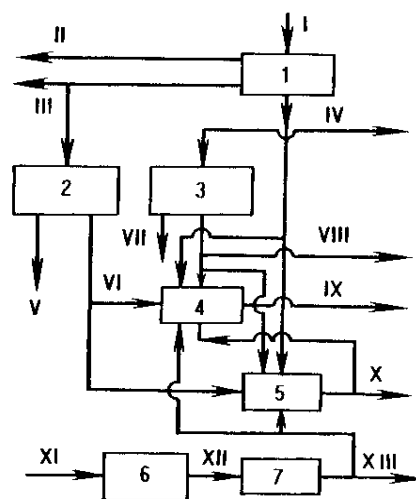
Для производства нефтяных битумов используют три основных способа.

1. Концентрирование нефтяных остатков путем перегонки их в вакууме в присутствии водяного пара или инертного газа (при переработке тяжелых асфальтосмолистых нефтей остаточные битумы получают атмосферной перегонкой).

2. Окисление кислородом воздуха различных нефтяных остатков (мазатов, гудронов, полугудронов, асфальтов деасфальтизации, экстрак-

Рис. 1. Основные способы получения нефтяных битумов и взаимосвязь между ними:

1 атмосферная и вакуумная перегонка; 2 селективная очистка; 3 деасфальтизация; 4 компаундирование; 5 окисление; 6 крекинг; 7 перегонка; I нефть; II моторные топлива; III масляные дистилляты; IV остаточные битумы; V рафинат; VI экстракт; VII деасфальтизат; VIII битумы деасфальтизации; IX компаундированные битумы; X окисленные битумы; XI сырье на крекинг; XII крекинг-остаток; XIII битумы из крекинг-остатка



тов селективной очистки масел, крекинг-остатков или их смесей) при температуре 180–300 °С.

3. Компаундирование (смещение) различных нефтяных остатков с дистиллятами и с окисленными или остаточными битумами и др.

Существуют и сочетания указанных выше способов. Важнейшие способы получения нефтяных битумов и принципиальная связь между ними приведены на рис. 1.

Товарные битумы получают как непосредственный продукт того или иного процесса или компаундированием продуктов разных процессов.

## ГЛАВА 2

### ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА БИТУМОВ

Битумы, применяемые в технике, по агрегатному состоянию подразделяют на твердые и жидкие. Однако некоторые занимают промежуточное положение – это полужидкие и полутвердые битумы. Единой физико-химической характеристики, позволяющей относить битумы к той или иной группе, нет. Например, для битумов, занимающих промежуточное положение между идеальной жидкостью и полужидким телом, характеристикой может служить вязкость. Для полужидких веществ и для веществ, находящихся между полужидким и полутвердым состоянием, вязкость теряет свой смысл, так как ее величина становится слишком большой.

Битумы характеризуют и сравнивают по степени текучести при определенной температуре или по температуре определения некоторых показателей. К последним относятся пенетрация (глубина проникания стандартной иглы), температура размягчения, растяжимость в нить (дуктильность) и температура хрупкости. Эти показатели позволяют быстро охарактеризовать консистенцию битума. К основным показателям, характеризующим свойства битумов, можно также отнести адгезионные свойства, поверхностное натяжение на границе раздела фаз, когезионные, тепловые, оптические и электрические свойства. К числу сопоставимых показателей, кроме того, можно отнести потерю массы при нагревании и изменение пенетрации после него, растворимость в

органических растворителях, зольность, температуру вспышки, плотность и реологические свойства. Наиболее полное представление о качестве битума можно получить лишь при сопоставлении всех его основных свойств.

## ПЕНЕТРАЦИЯ

Этот показатель характеризует глубину проникания тела стандартной формы (калиброванной иглы) в полужидкие и полутвердые продукты при определенном режиме, обуславливающем способность тела проникать в продукт, а продукта оказывать сопротивление этому прониканию. Пенетрация косвенно характеризует степень твердости битумов, и ее определяют с помощью пенетрометра, устройство которого и методика испытания даны в ГОСТ 11501-78; за единицу пенетрации принята глубина погружения иглы на 0,1 мм.

В зависимости от температуры, нагрузки и длительности проникания иглы значение пенетрации существенно изменяется. Например, пенетрация дорожных нефтяных битумов различных марок при 25 °С, нагрузке 1 Н в течение 5 с составляет (40–300)·0,1 мм, а при 0 °С, нагрузке 2 Н в течение 60 с – от 13 до 50·0,1 мм. Поэтому условия ее определения заранее оговаривают. Обычные условия определения пенетрации: нагрузка 1 Н, продолжительность действия груза 5 с и температура 25 °С. Чем выше пенетрация битума при заданной температуре размягчения и чем выше при заданной пенетрации температура размягчения битума, тем выше и его теплостойкость. Получить битумы высокой теплостойкости можно выбором соответствующего сырья, технологического способа производства и его режима.

## ТЕМПЕРАТУРА РАЗМЯГЧЕНИЯ

При нагревании битумы постепенно переходят в жидкотекучее состояние, размягчаются и характеризуются температурой размягчения, которую определяют в точно воспроизводимых условиях.

Температура размягчения битумов – это температура, при которой битумы из относительно твердого состояния переходят в жидкое. Определение температуры размягчения методом «Кольцо и шар» (метод КиШ) по ГОСТ 11506-78 широко применяется на практике; иногда используют также метод Кремера – Сарнова.

## ИНДЕКС ПЕНЕТРАЦИИ

Для характеристики вязких битумов пользуются так называемым индексом пенетрации. Этот показатель характеризует степень коллоидности битума или отклонение его состояния от чисто вязкостного. Индекс пенетрации определяют по следующей эмпирической формуле:

$$0,02 \frac{20 - \text{ИП}}{10 + \text{ИП}} = \frac{\lg 800 - \lg \Pi}{t_p - 25},$$

Рис. 2. Номограмма для определения индекса пенетрации битумов

где ИП — индекс пенетрации; П — пенетрация по Ричардсону при 25°C, 0,1 мм;  $t_p$  — температура размягчения, °C\*.

По этой формуле составлена номограмма (рис. 2), по которой на пересечении прямой, соединяющей известные величины П (0,1 Н, 5 с, 25°C) и  $t_p$ , со шкалой ИП находят индекс пенетрации.

По индексу пенетрации битумы подразделяют на три группы:

1) битумы с индексом пенетрации менее -2, не имеющие дисперсной фазы или содержащие сильно пептизированные асфальтены (битумы из

крекинг-остатков и пеки из каменноугольных смол); эластичность таких битумов очень мала или практически равна нулю;

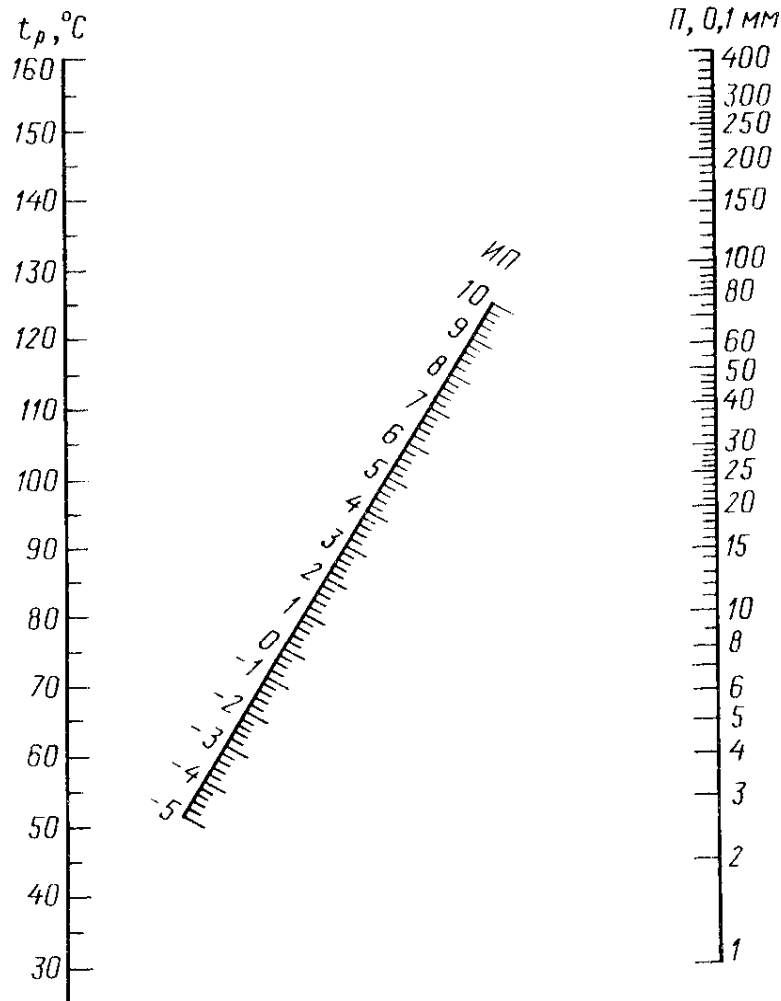
2) битумы с индексом пенетрации от -2 до +2 (остаточные и малоокисленные);

3) битумы с индексом пенетрации более +2 имеют значительную эластичность и резко выраженные коллоидные свойства гелей. Это окисленные битумы с высокой растяжимостью.

Связь между температурой размягчения  $t_p$  и логарифмом пенетрации  $\lg П$  (1 Н, 5 с, 25°C) для остаточных и окисленных битумов иллюстрируется кривыми, представленными на рис. 3. Кривые окисленных битумов с изменением природы сырья могут смещаться. Если сырье состоит преимущественно из ароматических соединений, кривые остаточных битумов приближаются к кривым для окисленных.

Для характеристики битумов пользуются также соотношением между  $t_p$  и П. На рис. 4 показана взаимосвязь между этими параметрами остаточных и окисленных битумов (для сравнения приведена зависимость для битумов из крекинг-остатка, кривая 1). Как видно, худшими свойствами обладают битумы из крекинг-остатка, лучшими — окисленные.

На рис. 5 представлена зависимость между пенетрацией при 25°C и температурой размягчения дорожных битумов, полученных окислением



\* Здесь и далее температура размягчения по КиШ, °C.

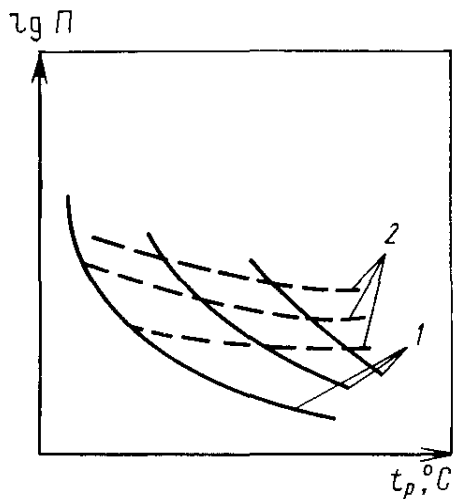


Рис. 3. Взаимозависимость между температурой размягчения  $t_p$  и логарифмом пенетрации  $\lg П$  битумов остаточных (1) и окисленных (2)

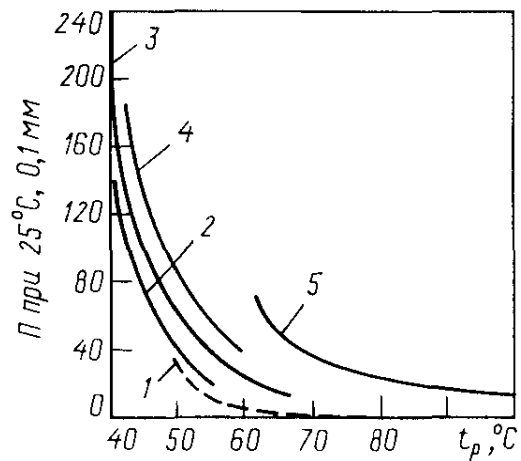


Рис. 4. Взаимозависимость между температурой размягчения  $t_p$  и пенетрацией  $П$  битумов:

1 из крекин-остатка; 2 остаточных из калифорнийской нефти; 3 остаточных из венесуэльской нефти; 4 остаточных из мексиканской нефти; 5 окисленных

одного и того же гудрона тюленовской нефти в различных условиях. При одинаковой температуре размягчения битумы, полученные окислением в колонном аппарате непрерывного действия, обладают большей пенетрацией. При одинаковой пенетрации битумы, полученные непрерывным окислением в колонном аппарате, имеют более высокую температуру размягчения. Аналогичная закономерность подтверждена на битумах из смеси татарских нефтей.

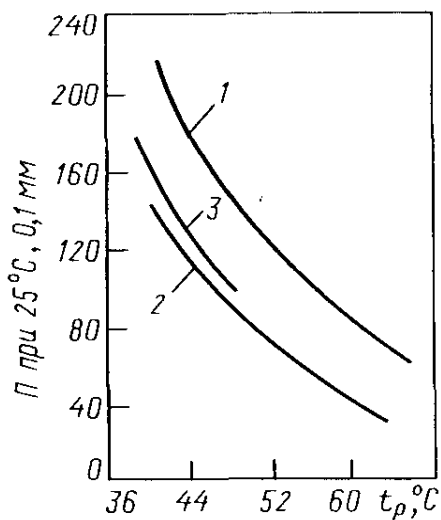


Рис. 5. Взаимозависимость между температурой размягчения  $t_p$  и пенетрацией  $П$  окисленных битумов из тюленовской нефти (НРБ):

1 на непрерывной пилотной установке колошного типа; 2 в периодическом лабораторном кубе; 3 в промышленном периодическом кубе-окислителе

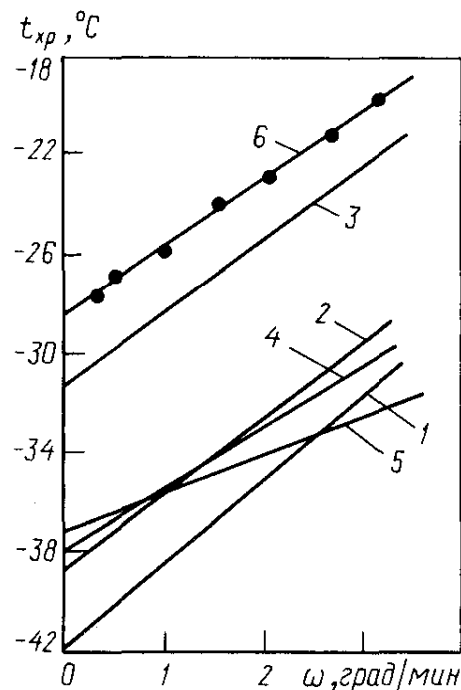


Рис. 6. Зависимость температуры хрупкости  $t_{xp}$  от скорости охлаждения  $\omega$  битумов:

1 БН-0; 2 БН-1; 3, 4 БН-II; 5 БНД-60,90; 6 БН-IV

## ТЕМПЕРАТУРА ХРУПКОСТИ

Температура хрупкости — это температура, при которой материал разрушается под действием кратковременно приложенной нагрузки. По Фраасу — это температура, при которой модуль упругости битума при длительности нагружения 11 с для всех битумов одинаков и равен 110 МПа. Температура хрупкости характеризует поведение битума в дорожном покрытии: чем она ниже, тем выше качество дорожного битума. Окисленные битумы имеют более низкую температуру хрупкости, чем другие битумы той же пенетрации.

Температура хрупкости дорожных битумов обычно колеблется в пределах от  $-2$  до  $-30$  °С. Для ее определения применяют метод, описанный в ГОСТ 11507-65. По этому методу температурой хрупкости считают температуру, при которой на пленке битума толщиной 0,1 мм и массой 0,4 г, нанесенной на стальную пластинку с изгибом по радиусу 9 мм и охлажденной со скоростью 1 град/мин, появляется сквозная трещина. С повышением скорости охлаждения повышается температура хрупкости (рис. 6). При температуре хрупкости вязкость битумов равна  $10^4 - 10^5$  мм<sup>2</sup>/с.

Температуру хрупкости можно найти, пользуясь номограммой Ван-дер-Поля, связывающей индекс пенетрации с температурой хрупкости, динамической вязкостью и модулем упругости. Зная пенетрацию и температуру размягчения, можно, пользуясь номограммой на рис. 2, найти индекс пенетрации, а затем интервал пластичности и температуру хрупкости по Фраасу.

Одним из показателей качества дорожных битумов является также интервал пластичности, равный разности температур размягчения и хрупкости ( $t_p - t_{xp}$ ). Его величину и связь с индексом пенетрации ИП выражают уравнением:

$$t_p - t_{xp} = 7(10 - \text{ИП}).$$

По температуре размягчения  $t_p$  и индексу пенетрации можно найти температуру хрупкости  $t_{xp}$ . Битумы с широким интервалом пластичности обладают более высокими деформационной способностью, стойкостью к образованию трещин при низких температурах и устойчивостью против сдвига при повышенных температурах.

У битумов, содержащих асфальтены, недостаточно пластифицированные мальтенами, с преобладанием насыщенных соединений, на поверхности происходит разделение минерального материала фракций мальтенов, которые впитываются в глубь пор минерального материала, и на поверхности остается жесткая пленка, вызывающая образование трещин в покрытии. Для битумов, содержащих асфальтены, хорошо пластифицированные мальтенами с преобладанием компонентов ароматического характера, которые по своему строению молекул не могут пройти в микропоры минерального материала, разделение не происходит. В этом случае эластичность битумной пленки сохраняется, и обеспечиваются хорошие эксплуатационные свойства покрытия. С повышением интервала пластичности увеличивается погодоустойчивость битумов.

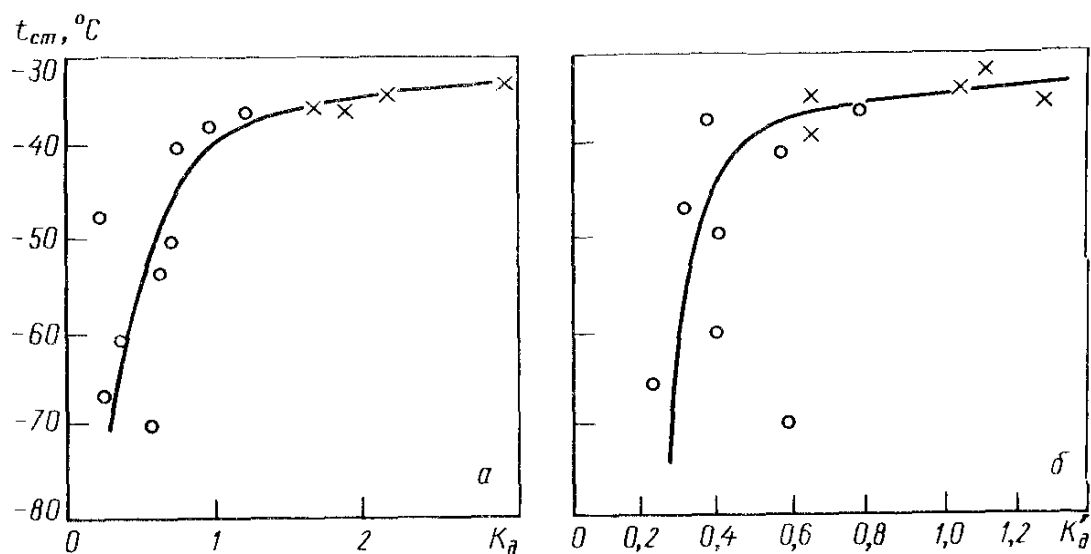


Рис. 7. Зависимость температуры стеклования битумов от коэффициентов дисперсности  $K_d$  и  $K'_d$  при значении  $K_{p,c}$  масла 40 (x) и 24 (O)

### ТЕМПЕРАТУРА СТЕКЛОВАНИЯ

При различных температурах в битумах проявляется стеклообразное, вязкотекучее и эластическое состояние структуры. При температуре ниже температуры стеклования  $t_{ст}$  битумы приобретают характерные свойства стекла: становятся хрупкими и имеют низкое сопротивление удару. Температура стеклования зависит от структурной характеристики битумов. С возрастанием коэффициента дисперсности  $K_d$  температура стеклования битумов повышается, что видно из рис. 7, для битумов с одинаковой пенетрацией  $70 \cdot 0,1$  мм и различными коэффициентами растворяющей способности  $K_{p,c}$  и  $K_o$ . Для определения температуры стеклования используют метод объемной дилатометрии.

### РАСТЯЖИМОСТЬ

Растяжимость (дуктильность) — это способность битума растягиваться в нить: она определяется длиной нити, которая образуется к моменту разрыва. Этот показатель косвенно характеризует также прилипание (адгезию) битума и связан с природой его компонентов. Дорожные нефтяные битумы имеют высокую растяжимость более 40 см. Методика и устройство прибора для определения растяжимости битумов приведены в ГОСТ 11505-75.

### ВЯЗКОСТЬ

Вязкость наиболее полно характеризует консистенцию битумов при различных температурах применения по сравнению с эмпирическими показателями, такими, как пенетрация и температура размягчения. Ее легко и в более короткий срок можно измерить при любой требуемой температуре в процессе производства и использования битума. Желательно, чтобы битум при прочих равных показателях обладал наи-



Таблица 3. Коэффициенты пересчета вязкости битумов

Вязкость	Кинематическая вязкость, мм <sup>2</sup> /с	Редвуд I, с	Редвуд II, с	Сейболт, с	Сейболт Фурол, с	Энглера, °E	Штрансцентер, с
Кинематическая, мм <sup>2</sup> /с		4,05	0,405	4,58	0,458	0,3120	0,0025
Редвуд I, с	0,247		0,1	1,13	0,113	0,0326	
Редвуд II, с	2,47	10	-	11,3	1,13	0,3260	0,0062
Сейболт, с	0,218	0,885	0,0885		0,1	0,0287	
Сейболт Фурол, с	2,18	8,85	0,885	10		0,2870	0,0054
Энглера (диаметр отверстия 5 мм), °E	7,58	20,7	3,07	34,81	3,48		
Штрансцентер, с	400		162		183	528	

большней вязкостью при максимальной температуре применения и имел как можно более пологую вязкостно-температурную кривую. В результате исследования битумов обнаружена прямая зависимость логарифма вязкости от пенетрации при 25 и 0 °С для битумов из одного и того же сырья.

Вязкость битумов определяют в вискозиметрах Энглера, Сейболта и Фуурола, методом падающего шара, в капилляре Фенске, на ротационном вискозиметре, реовискозиметре, консистометре и др. В СССР вязкость битумов определяют вискозиметром Энглера с отверстием истечения диаметром 5 мм при температурах 80 и 100 °С. Испытание проводят для жидких и в некоторых случаях для вязких дорожных битумов (для последних определяют, например, рабочие температуры применения смеси). В табл. 3 приведены коэффициенты пересчета вязкости, определенной различными способами.

### РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

По модели, предложенной З. И. Сюняевым, нефть и нефтяные остатки состоят из сложных структурных единиц — надмолекулярных структур (ассоциатов и кристаллитов) различной толщины сольватной оболочки, прочности связей и упорядоченности. От их строения и содержания зависят реологические свойства нефтяных остатков.

Основными показателями, определяемыми при исследовании реологических свойств дорожных битумов в диапазоне температур приготовления и укладки смеси, а также эксплуатации покрытия от —60 до +180 °С, являются вязкость и такие характеристики битума, как модуль упругости, модуль деформации и др. Поведение битумов под действием внешних деформирующих сил определяется комплексом механических свойств. К этим свойствам относятся вязкость, упругость, пластичность, хрупкость, усталость (изменение свойств под воздействием нагрузки), ползучесть и прочность. Каждое из этих свойств находится в зависимости от температуры и характера напряженного состояния и связано с межмолекулярными взаимодействиями и наличием структуры.

Вязкость определяется методами вискозиметрии, акустики; о ней можно судить по пенетрации, температуре размягчения и температуре хрупкости. Величину вязкости битума необходимо знать при температурах приготовления битумо-минеральных смесей и их укладки в покрытие в диапазоне 30-160 °С. Реологические свойства битума не должны значительно изменяться при его разогреве в котлах, приготовлении и укладке смеси и в течение длительного срока службы в асфальтобетонных и других покрытиях.

Структурную характеристику битумов можно выразить коэффициентом дисперсности по Тракелеру  $K_d$ :

$$K_d = (C_{см} + C_{н}) / (C_a + C_{н}),$$

где  $C_{см}$ ,  $C_{н}$ ,  $C_a$ ,  $C_{н}$  — содержание смол, циклических соединений (преимущественно ароматических), асфальтенов и насыщенных соединений (преимущественно нафтеновых) соответственно, % (масс.)

При большом содержании асфальтенов и насыщенных соединений  $K_d$  уменьшается, и асфальтены плохо диспергируются. Приведенная зависимость не учитывает природу циклических соединений и смол и их растворяющую способность по отношению к асфальтенам. Структурная характеристика может быть выражена также следующим отношением:

$$K_d = C_a / [(C/H)_a (C/H)_м],$$

где  $C_a$  — содержание асфальтенов;  $(C/H)_a$ ,  $(C/H)_м$  — соотношение С:Н для асфальтенов и мальтенов соответственно.

По реологическим свойствам битумы делят на три типа. К первому типу относят битумы, течение которых под действием постоянного напряжения сдвига подчиняется закону Ньютона. Как следует из рис. 8, для таких битумов с момента наступления деформации скорость течения постоянна и пропорциональна напряжению сдвига. Когда это напряжение снимают, наступает состояние неэластичной упругости. Битумы этого типа представляют собой вязкие неколлоидные жидкости, неэластичные или слабоэластичные золи.

Битумы второго типа — это вещества, у которых при постоянном напряжении сдвига скорость сдвига после начала деформации снижается. Через некоторое время она становится практически постоянной. Когда напряжение снимают, эластичность частично восстанавливается.

Коллоидное состояние битумов этого типа золь — гель.

У битумов третьего типа при постоянном напряжении сдвига в начале деформации скорость течения снижается до минимума, а затем повышается, если приложенное напряжение сдвига больше некоторого определенного значения.

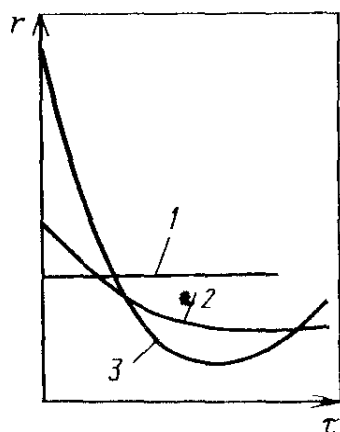


Рис. 8. Изменение скорости сдвига  $r$  во времени  $\tau$  при постоянном напряжении:

1 — золь; 2 — золь-гель; 3 — гель.

После того как напряжение снято, упругость восстанавливается. Битумы этого типа имеют структуру геля.

Коллоидная структура битумов зависит от содержания и природы асфальтенов и мальтенов. Структура битума (золь или гель) определяется степенью пептизации асфальтенов и зависит от относительного содержания в битуме ароматических углеводородов с алифатическими цепями различной длины, что в свою очередь определяется происхождением и способом производства битума. Высокое содержание ароматических соединений в мальтеновой части битумов противодействует стремлению молекул асфальтенов к ассоциации в более крупные агрегаты, что приводит к образованию небольших мицелл, и битум в результате находится в состоянии золя. Наоборот, низкое содержание ароматических соединений ведет к образованию крупных агрегатов, и битум находится в состоянии геля. По классическим представлениям мицелла имеет строение концентрически расположенных сферических слоев. В центре находятся полярные молекулы асфальтенов, сольватированные смолами. Внешние оболочки составляют ароматические соединения с уменьшающейся степенью полярности.

Существует и другое представление о строении мицеллы, согласно которому конденсированные ароматические структуры стремятся собираться в «пачки» – листы (гроздь), входящие в состав молекул асфальтенов. Такие гроздь могут входить и в состав молекул смол и масел. Участие в образовании «пачек» молекул смол и ароматической части масел обуславливает образование мицелл.

Показатели реологических свойств битумов трех типов приведены ниже:

	Золь	Золь-гель	Гель
Пенетрация, 0,1 мм:			
0 °С	57	16	40
25 °С	50	55	53
46 °С	320	148	120
Индекс пенетрации	1,2	0,2	2,3
Растяжимость при 25 °С	Очень высокая	Высокая	Очень низкая
Температура размягчения, °С	50	55	65,5

Механизм стабилизации коллоидной системы можно объяснить тремя факторами:

1) образованием на поверхности частиц двойного электрического слоя, обуславливающего возникновение энергетического барьера, который препятствует сближению частиц на расстояние, где действуют интенсивные молекулярные силы притяжения – теория устойчивости коллоидных растворов Б. В. Дерягина и Л. Д. Ландау;

2) образованием на поверхности частиц достаточно мощного сольватного слоя из молекул среды; эта сольватная оболочка исключает сближение частиц при соударении как в результате своих упругих свойств, так и вследствие того, что на границе сольватного слоя и свободной среды отсутствует сколько-нибудь заметное поверхностное натяжение;

3) образованием на поверхности частиц адсорбционной оболочки, обладающей структурной вязкостью при малых градиентах скорости и

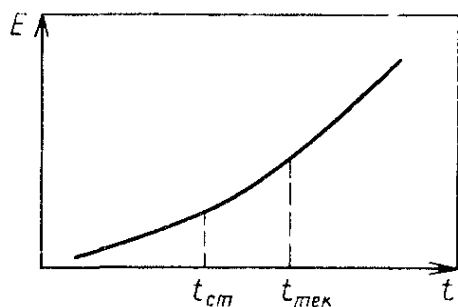


Рис. 9. Изменение свойств  $E$  с температурой  $t$

представляющей собой структурно-механический барьер (положение, разработанное А. А. Ребиндером).

На рис. 9 приведено изменение свойств  $E$  битумов от температуры  $t$  в интервале эластического состояния. Такая

зависимость характерна для удельного объема, теплоемкости, диэлектрической проницаемости и др. Интервал эластического состояния — разность между температурами текучести  $t_{тек}$  и стеклования  $t_{ст}$  — отражает молекулярные процессы, происходящие в аморфном теле. До  $t_{тек}$  в нем наблюдаются закономерности жидкого состояния, связанные со свободным вращательным и поступательным движением молекул. При  $t_{тек}$  часть молекул может совершать лишь колебательные движения около фиксированных в пространстве положений равновесия. Чем ниже температура, тем меньше молекул со свободным вращением и тем больше закрепленных фиксированных молекул. Ниже  $t_{ст}$  молекулы закреплены, и возможность изменения структуры тела прекращается, что приводит к линейной зависимости свойств от температуры и уменьшению угла наклона кривой по сравнению с углом наклона при температурах выше  $t_{тек}$ .

Согласно А. С. Колбановской, дорожные битумы подразделяют на следующие три типа. Структура битума первого типа определяется коагуляционной сеткой-каркасом из набухших в ароматических углеводородах асфальтенов, которые взаимодействуют по гидрофобным участкам поверхности через тонкие прослойки слабо структурированной смолами дисперсионной среды. Такие битумы пластичны в широком интервале температур, тиксотропны, обладают заметным пределом текучести и дают пологую вязкостно-температурную кривую. Однако они малопрочны, обладают низкими когезионной прочностью и растяжимостью. В битумах этого типа содержится [в % (масс.)]  $> 25$  асфальтенов,  $> 50$  масел и  $< 24$  смол; отношение асфальтенов к сумме масел и смол  $> 0,35$ , доля асфальтенов в сумме асфальтенов и смол  $> 0,5$ . Получают эти битумы окислением гудрона с малой глубиной отбора масел из мазута, смешением (компаундированием) глубоко-переокисленных битумов с экстрактами селективной очистки масел.

В структуре битумов второго типа доминирующую роль играют надмолекулярные вторичные образования смол, в узлах которых находятся асфальтены, не связанные и не взаимодействующие друг с другом. Такие битумы имеют узкий интервал пластического состояния, нетиксотропны и дают резкие изменения вязкости с изменением температуры. Они обладают высокими когезией и растяжимостью в интервале пластических состояний. В битумах этого типа содержится [в % (масс.)]  $< 18$  асфальтенов,  $< 48$  масел и  $> 36$  смол; отношение асфальтенов к сумме масел и смол  $< 0,2$ , а отношение асфальтенов к сумме асфальтенов и смол  $< 0,3$ . Получают такие битумы при незначительном доокислении гудронов после большого отбора масел,

компаундированием асфальта деасфальтизации с экстрактами селективной очистки масел, из асфальта деасфальтизации. К ним относятся также остаточные битумы, полученные при перегонке легких масляных нефтей.

Структура битумов третьего типа определяется сопряженными сетками из отдельных агрегатов асфальтенов и адсорбированных на их поверхности гязелых смол, пронизывающих весь объем системы. Такие битумы обладают промежуточными свойствами. В них содержится [в % (масс.)] 21–23 асфальтенов, 46–50 масел и 29–34 смол; отношение асфальтенов к сумме масел и смол составляет 0,25–0,30, а асфальтенов к сумме асфальтенов и смол – 0,39–0,44. Получают эти битумы непрерывным окислением гудронов средней глубины отбора масел, компаундированием немного переокисленных битумов (до температуры размягчения 56–60 °С) с гудроном, а также из тяжелых смолистых нефтей путем глубокого отбора масел на вакуумной установке.

Наиболее приемлемыми для дорожных покрытий являются битумы третьего типа. Их физико-химические свойства регламентируются ГОСТ 22245–76. В связи с этим технологический режим производства должен обеспечивать получение улучшенных дорожных битумов, соответствующих третьему типу. Это – умеренная подача сжатого воздуха на окисление сырья, температура окисления 230–250 °С, непрерывность процесса, умеренное содержание масляной части в сырье и др.

По классификации, предложенной А.С. Колбановской, регламентируется содержание компонентов битума, но не отражаются их природа и строение, способ и технологические условия производства битумов. Структура же битумов во многом зависит от природы и строения их компонентов. Поэтому дальнейшие исследования должны быть направлены на изучение влияния природы сырья и строения компонентов битума на его структуру и на уточнение классификации.

## АДГЕЗИЯ

Адгезия (прилипание) объясняется образованием двойного электрического поля на поверхности раздела пленки битума и твердого минерального (каменного) материала. Адгезионные свойства битумов зависят от полярности компонентов (асфальтенов и мальтенов) и характеризуются электрической проводимостью растворов этих веществ в неполярных растворителях. С повышением молекулярной массы асфальтенов и мальтенов удельная электрическая проводимость возрастает: при молекулярной массе асфальтенов 1698 она равна  $8,1 \cdot 10^{-2}$  См/м, а при молекулярной массе 2950 –  $10,8 \cdot 10^{-2}$  См/м. С повышением молекулярной массы асфальтенов, входящих в состав битума, адгезионные свойства улучшаются, коэффициент водостойкости повышается и коэффициент теплостойкости асфальтобетонных смесей понижается.

Адгезия битума к каменным материалам характеризуется также поверхностным натяжением на границе их раздела и представляет собой работу, затрачиваемую на отделение битума от каменного материала. Наличие парафина в битуме снижает адгезию, поэтому его содержание

не должно превышать 5%. Адгезия битума к смоченной водой поверхности незначительна и зависит от природы каменного материала.

Дорожный битум должен обладать высокой клеящей способностью в широком диапазоне температур, чтобы прочно удерживать щебень от выкрашивания под воздействием колес автомобилей. Это особенно важно при интенсивном движении автомобильного транспорта, возрастающем ежегодно на 10–12% и достигающем на отдельных участках до 1500 автомобилей в час.

Принятый в СССР метод определения сцепления битума с минеральным материалом (мрамором или песком) заключается в определении способности битума удерживаться на поверхности белого мраморного щебня либо вольского песка при воздействии на них воды (ГОСТ 11508–74). Методика несовершенна и, кроме того, она не позволяет определить, какое из двух веществ (вода или битум) обладает большей адгезией к минералам.

Существует метод количественной оценки сцепления битума с поверхностью мрамора. Он заключается в отслаивании битумной пленки от поверхности мраморного щебня под воздействием воды и в определении поверхности мрамора, покрытой битумом, по адсорбции из водного раствора 0,01 мг/мл красителя метиленового голубого. Этот краситель избирательно адсорбируется на открытой поверхности мрамора, не адсорбируясь на битуме. Битумы, к которым добавлены катионоактивные вещества, испытывают на сцепление с песком, битумы с анионоактивными веществами — на сцепление с мрамором.

## ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ

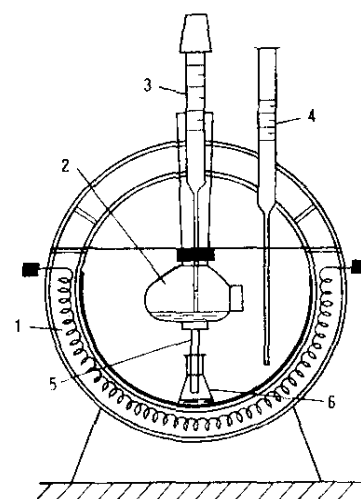
Поверхностное натяжение на границе с другими фазами определяется как сила, действующая на единицу длины контура поверхности и стремящаяся сократить свободную поверхность до минимума. Поверхностное натяжение снижается по мере увеличения температуры.

Работа, требуемая для увеличения поверхности раздела между двумя несмешивающимися жидкостями или жидкостью и твердым телом, и есть межфазная свободная энергия или межфазное натяжение. Оно играет важную роль в теории адгезии, и в практике наибольшее значение имеет адгезия битумов к твердым телам. Поверхностное натяжение на границе жидкость–газ (воздух) зависит от химического состава жидкой фазы, природа же газа влияет незначительно.

Поверхностное натяжение на границе битум–воздух независимо от природы сырья составляет 25–28 мН/м при 150 °С и 32,1–34,4 мН/м при 25 °С. Поверхностное натяжение мальтенов примерно такое же, как и асфальтенов того же битума, причем асфальтены не стремятся концентрироваться на поверхности битума. Чем больше величина поверхностного натяжения на границе битум–воздух при температуре окисления сырья в битумы, тем более крупные пузырьки воздуха находятся в реакторе, тем больше скорость их всплывания и, следовательно, тем меньше поверхность контакта воздуха с сырьем, хуже массопередача и больше продолжительность процесса окисления.

Рис. 10. Схема прибора для определения поверхностного натяжения на границе битум – воздух:

1 – термостат; 2 – капельница; 3 – передвижной термометр; 4 – стационарный термометр; 5 – капилляр капельницы; 6 – колба



Для определения поверхностного натяжения на границе битум – воздух был сконструирован и изготовлен прибор (рис. 10), в основу работы которого положен капельный метод измерения межфазного натяжения. Межфазное поверхностное натяжение  $\sigma$  (в мН/м) рассчитывалось по формуле:

$$\sigma = P/a \cdot 10^{-3},$$

где  $P$  – вес одной капли, Н;  $a$  – постоянная капилляра капельницы, найденная по жидкости с известным поверхностным натяжением на границе с воздухом в диапазоне исследуемых температур (определяли по глицерину и воде, дифениламину и трифенилметану).

На этом приборе было исследовано около 100 проб строительных битумов, полученных окислением остатков (гудронов) из смеси татарских нефтей на пилотной установке колонного типа. Температура размягчения исследованных битумов находилась в пределах от 75,5 до 92 °С. Образцы исследовали в диапазоне температур от 130 до 250 °С. Результаты измерений представлены в табл. 4 и на рис. 11.

Для линейных участков зависимости поверхностного натяжения от температуры на границе с воздухом, представляющих наибольший интерес с точки зрения производства строительных битумов, получено следующее эмпирическое уравнение (в мН/м):

$$\sigma = 25 + 0,187(t_p - 70) - (10^{-7}t_p^4 + 0,25)(t - 100)10^{-2},$$

где  $t_p$  – температура размягчения битума, °С;  $t$  – температура, при которой определялось поверхностное натяжение, °С.

Таблица 4. Поверхностное натяжение на границе раздела фаз битум – воздух (в мН/м)  
Числитель найденное, знаменатель рассчитанное значение

Температура определения, °С	Температура размягчения, °С			
	75,5	81	85	92
130	25,01/24,98	---	---	---
140	---	27,00/	---	---
150	24,29/24,28	25,51/	28,70/	---
160	---	---	26,21/	---
170	23,82/23,58	23,85/	---	25,65/
180	---	---	23,45/23,45	23,60/
190	---	23,94/22,93	---	22,49/22,48
200	22,61/22,53	22,47/22,48	22,37/22,30	21,76/21,75
220	21,88/21,83	21,51/21,58	21,28/21,20	20,27/20,26
240	---	20,61/20,63	20,15/20,10	18,81/18,81
250	20,86/20,78	20,25/20,21	19,63/19,55	18,10/18,09

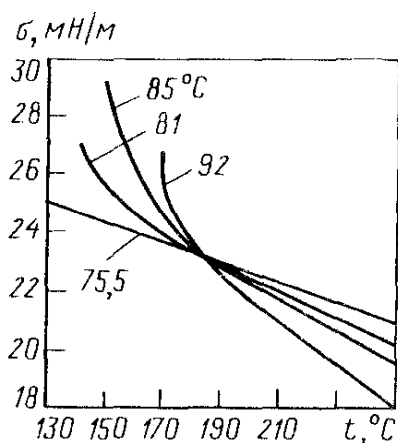


Рис. 11. Зависимость поверхностного натяжения  $\sigma$  окисленных битумов от температуры (цифры у кривых — температура размягчения)

Температура  $t_{н.л.}$ , соответствующая началу линейного участка для битумов с температурой размягчения выше 75,5°C, с достаточной точностью определяется по формуле:  $t_{н.л.} = 2,12t_p$ .

Для дорожных битумов  $t_{н.л.}$  может быть ориентировочно определена по уравнению, составленному для строительных битумов (см. выше).

Измерение поверхностного натяжения на границе битум–вода или водный раствор связано с трудностями вследствие почти одинаковой плотности веществ и высокой вязкости битума при низких температурах.

Для оценки поверхностного натяжения на границе жидкость–твердое тело используют угол контакта на поверхности раздела. Битум свободно распространяется по сухим твердым поверхностям и, следовательно, дает небольшой угол контакта. В зависимости от природы твердого вещества он может быть в пределах 0–47°. Для смоченной водой поверхности угол контакта значительно больше, чем для сухой.

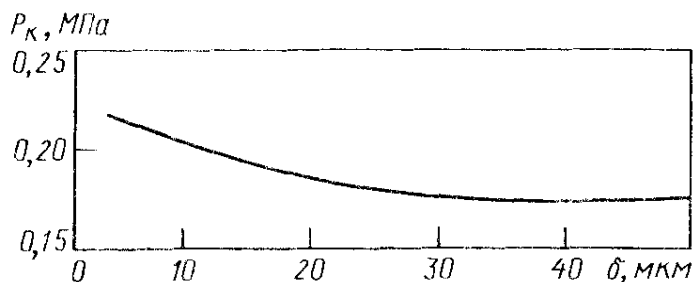
Поверхностное натяжение на границе битум–твердое тело понижается с увеличением содержания поверхностно-активных веществ, кислородных функциональных групп в молекулах битума. Адгезионные свойства битума при этом улучшаются. Поверхностное натяжение в сочетании с адгезионными свойствами дает представление о прочности сцепления битума с твердым телом, в частности с минеральным материалом. С понижением поверхностного натяжения адгезия повышается, поэтому желательно, чтобы битум обладал наименьшим поверхностным натяжением на границе битум–твердое тело и наибольшей адгезией.

## КОГЕЗИЯ

Когезия — это сцепление частиц вещества, составляющих одну фазу. Как и адгезия, она зависит от природы вещества и температуры. При низких температурах сцепление битума повышается. Небольшие добавки натурального или синтетического каучука улучшают и когезию и адгезию битума. Так, при добавлении 1% (масс.) атактического (неупорядоченного) полипропилена (температура размягчения 75°C, молекулярная масса 800–1200) к битуму марки БНД-60/90 когезионная прочность  $P_k$  битума увеличивается от 0,125 до 0,16 МПа, практически не изменяя другие свойства битума. При добавлении 1% (масс.) изоатактического (упорядоченного) полипропилена (температура размягчения 164–170°C, молекулярная масса до 200 000) к тому же битуму когезионная прочность повышается до 0,20 МПа. Если  $P_k$  исходного битума более низкая,



Рис. 12. Зависимость когезионной прочности  $P_k$  битума от толщины его слоя  $\delta$



то после добавок она увеличивается в большей степени, например, от 0,06 до 0,17 МПа. Несколько повышается и пенетрация при 0 °С.

К оценке когезионной прочности битума близки испытания на предел прочности, на изгиб, на разрыв и на раздробление. Когезионную прочность рассчитывают по зависимости деформации сдвига тонкого слоя битума от продолжительности приложения нагрузки. Определяют ее на сдвиговом когезиометре, состоящем из шлифованных и притертых попарно пластинок из легированной стали, термостата на 20–140 °С и устройства для подачи воды.

Когезионные свойства дорожных битумов, полученных при различной глубине окисления разного сырья ( $t_p$  битума 46–53 °С), а также сопоставление когезионных с другими физико-химическими свойствами битумов даны в табл. 5.

Зависимость когезионной прочности от толщины слоя битума представлена на рис. 12. Как видно, когезия при толщине слоя 5–10 мкм искажается за счет влияния сил адгезии. Так как битумная пленка получена довольно несовершенным способом ручным растиранием пластинами, можно предположить, что толщина слоя на отдельных участках пластинок достигает до 1–2 мкм, чем объясняется действие адгезионных сил. С уменьшением средней толщины слоя между пластинами от 19 до 15 мкм число участков с действием адгезионных свойств возрастает, что приводит к некоторому завышению значения  $P_k$ . Этим же объясняется увеличение разброса полученных результатов при уменьшении толщины слоя.

Зависимость  $P_k$  от температуры для дорожных улучшенных битумов БНД-60/90 и БНД-90/130, полученных на непрерывной установке колонного типа Московского НПЗ, приведена на рис. 13. Начиная от температуры 40 °С и вы-

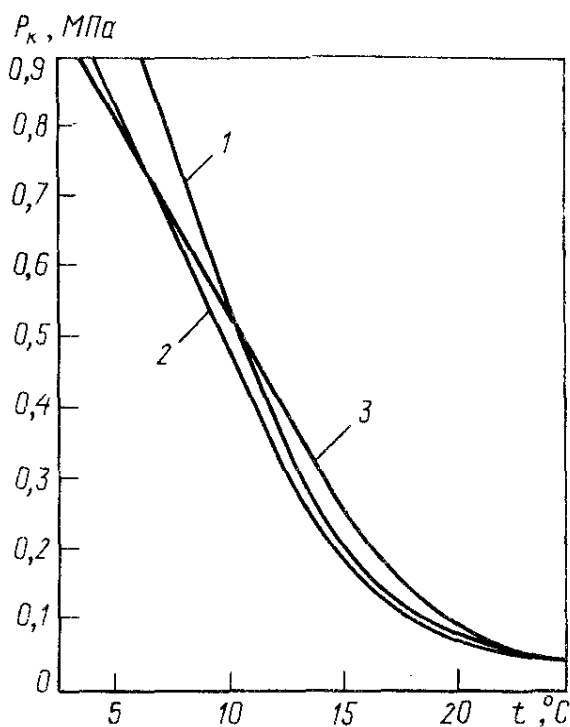


Рис. 13. Зависимость когезионной прочности  $P_k$  окисленных битумов от температуры  $t$  (см. табл. 8):

1 — из гудрона усть-балыкской нефти (температура 46 °С, образец 8); 2 — из гудрона смеси татарских нефтей ( $t_p = 53$  °С, образец 7); 3 — из гудрона усть-балыкской нефти (48 °С, образец 9)

Таблица 5. Когезионные и другие физико-химические свойства дорожных битумов,

Показатель	Образцы из гудронов смеси татарских нефтей				
	1	2	3	4	5
Марка битума	БНД-90/130	БНД-60/90	БНД-60/90		БНД-40/60
Когезионная прочность, МПа	0,154	0,194	0,277	0,222	0,238
Пенетрация, 0,1 мм:					
25 °С, 1 Н, 5 с	111	75	72	62	60
0 °С, 2 Н, 60 с	27	25	24	17	15
Растяжимость при 25 °С, см	67	68	77	> 100	> 100
Температура, °С:					
хрупкости по Фраасу	–21	–22	–21	–16	–16
размягчения	46,5	48,5	49	49,5	52
Содержание асфальтенов, % (масс.)	22,5	26,7	29	27,5	27,2
Вязкость, мПа·с:					
100 °С	1710	2533	2916	2081	4282
120 °С	504	602	753	792	1081
140 °С	188	219	274	308	363
160 °С	88	107	124	131	142
180 °С	49	60	63	68	79
200 °С	29	35	37	38	
220 °С	20	21	24	25	

ше, когезионная прочность практически остается постоянной, равной  $\approx 0,04$  МПа, а, начиная от 20 °С, резко возрастает с понижением температуры. Характер зависимости  $P_k$  от температуры напоминает вязкостно-температурную кривую. В области температур, при которых работает битум в дорожном покрытии, у него значительно меняется когезионная прочность – от 0,04 МПа при 40 °С до 0,9 МПа при –2 °С.

Изменение температуры на 1 °С в разных температурных интервалах вызывает различные изменения  $P_k$ . Наименьшее (порядка 500 Па) имеет место для всех образцов битума в интервале 25–40 °С и наибольшее (0,05 МПа) при низких температурах – в интервале 0–15 °С. При температуре 15–25 °С изменение  $P_k$  на 1 °С составляет 0,022 МПа, в интервале 0–15 °С при изменении температуры на 1 °С когезионная прочность изменяется на 5–10%, в интервале 15–25 °С – на 10–12%, а в интервале 25–40 °С – на 6–8%.

На рис. 14 представлена зависимость когезионной прочности битумов от вязкости. По своей природе она близка к вязкости и определяется межмолекулярными силами сцепления и структурой битума. Эту близость характеристик подтверждают и зависимости вязкости и когезионной прочности от температуры. Для битумов, полученных из

полученных из различного сырья разными способами

Образцы из гудронов усть-балыкской нефти						Образцы из окисленных асфальтов жирновской и коробовской нефтей	
6	7	8	9	10	11	12	13
БНД-40/60 0,271	БНД-40/60 0,247	0,2823	0,3625	0,3985	0,4013	0,3935	0,6076
53	51	97	68	57	46	45,5	16
13	11	35	21	17	14	11	5
81	90	100	120	> 140	> 140	> 140	> 140
-16	-15			-16,5	-10	-4	-1
52,5 27,2	53 27,5	46	48	49	52	47	50,5
4690	4213	2600	4300	4460	5500	2458	4912
1212	962	897	1204	1220	1470	661	1239
401	332	300	407	432	550	247	552
163	143	196	188	184	230	107	237
82	78	110	98	89	113	58	81
49	45					36	47
29	28					22	29

одного и того же сырья на однотипных установках (одинаковым способом), с увеличением вязкости повышается когезионная прочность. Характерно, что с уменьшением содержания парафинов в исходной нефти  $P_k$  с увеличением вязкости битумов повышается в значительно большей степени. На рис. 13 наибольший угол наклона имеет кривая 3 для битумов, сырьем для которых является усть-балыкская нефть с меньшим содержанием парафина, чем татарская.

Зависимость  $P_k$  битумов от их температуры размягчения приведена на рис. 15. Как видно также из рисунка  $P_k$  битумов из малопарафинистых нефтей повышается гораздо быстрее, чем из парафинистых. Повышение когезионной прочности с возрастанием температуры размягчения битумов, полученных из одного сырья, объясняется повышением содержания в битуме суммы асфальтенов и смол.

Добавка атактического полипропилена к битумам повышает их когезионные свойства. С увеличением количества добавки от 1 до 3% (масс.) к дорожным битумам их когезионные свойства повышаются на 30–40%. Исходные битумы были получены из гудрона смеси татарских и самотлорских нефтей непрерывным окислением на опытно-промышленной установке колонного типа.

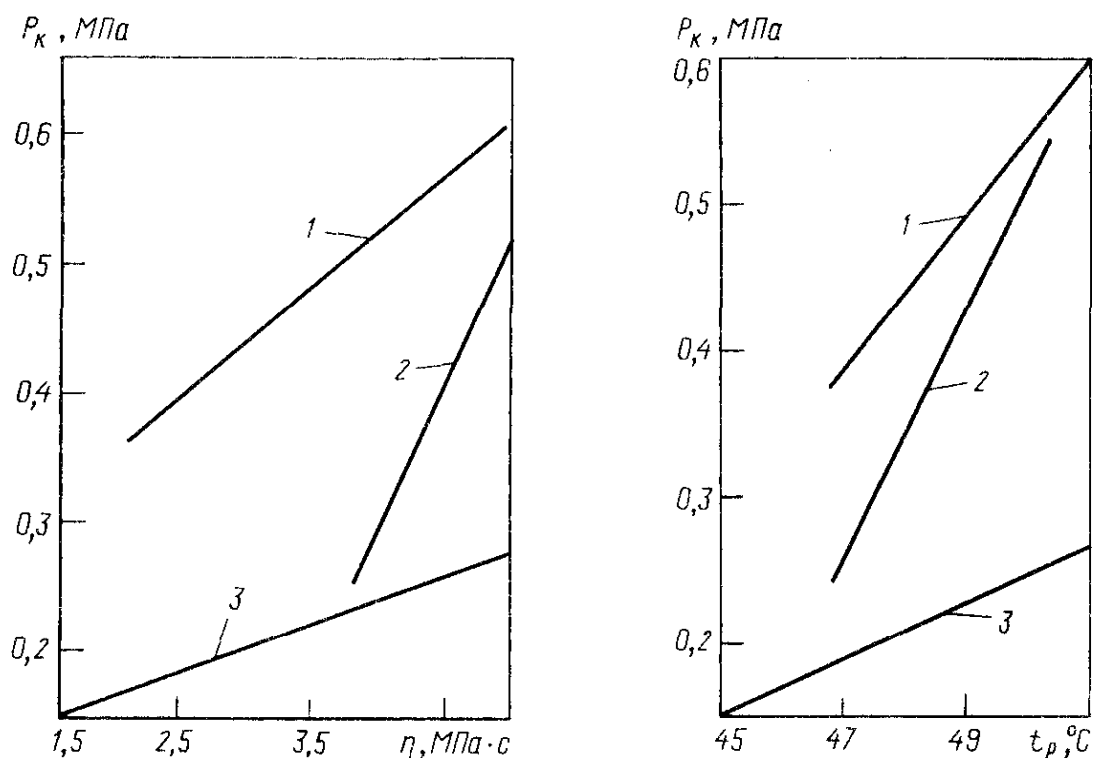


Рис. 14. Зависимость когезионной прочности  $P_k$  окисленных битумов от их вязкости  $\eta$  при  $100^\circ\text{C}$ :

1 - Волгоградского НПЗ; 2 - Омского НПЗ; 3 - Московского НПЗ

Рис. 15. Зависимость когезионной прочности  $P_k$  окисленных битумов от их температуры размягчения  $t_p$ :

1 - Волгоградского НПЗ; 2 - Омского НПЗ; 3 - Московского НПЗ

На примере битумов из ульяновской нефти было показано, что когезия окисленных битумов одинаковой температуры размягчения из одной и той же нефти выше там, где вязкость сырья перед окислением или температура размягчения выше, а содержание масел в сырье ниже.

Когезионная прочность зависит также от группового химического состава битума. Для парафино-нафтеновых соединений, выделенных из дорожных битумов, полученных окислением остатка  $> 350^\circ\text{C}$  тяжелой ульяновской нефти с  $P_k = 0,18 \text{ МПа}$  при температуре размягчения  $48,5^\circ\text{C}$ , когезионная прочность равна  $0,010\text{--}0,011 \text{ МПа}$ , моноциклоароматических  $0,012\text{--}0,013 \text{ МПа}$ , суммы би- и полициклоароматических  $0,05\text{--}0,06 \text{ МПа}$ , смол  $0,25\text{--}0,26 \text{ МПа}$ . Близкие к этим результаты были получены на компонентах мальтенов дорожных битумов с той же температурой размягчения и когезионной прочностью, равной  $0,124 \text{ МПа}$ , полученных окислением остатка  $> 400^\circ\text{C}$  оренбургской нефти.

Бициклические ароматические соединения обладают малой когезионной прочностью – около  $0,02 \text{ МПа}$ . Однако она повышается по мере углубления окисления и с повышением степени ароматичности. Когезионная прочность смол может достигать до  $0,37 \text{ МПа}$ . Асфальтены повышают когезионную прочность битума, однако прямая зависимость  $P_k$  от содержания асфальтенов отсутствует. При почти одинаковом

содержании асфальтенов общий объем коагуляционных структур асфальтенов тем больше, чем ниже ароматичность дисперсионной среды. Повышение содержания ароматических соединений сопровождается образованием малых мицелл и структурных решеток, что вызывает увеличение когезионной прочности.

Аналогично вязкости, с повышением когезионной прочности битума увеличиваются его прочностные свойства, поэтому желательно, чтобы при прочих равных показателях свойств  $P_k$  битума была максимальной.

## ПЛОТНОСТЬ

Плотность нефтяных битумов при 20 °С обычно находится в пределах 950–1150 кг/м<sup>3</sup>. Плотность битума находят по плотности его смеси с равным объемом растворителя известной плотности ареометром или пикнометром. Можно определить плотность битумов методом взвешенных капель и капельно-пикнометрическим методом, сочетающим достоинства капельного и пикнометрического методов. Температурный коэффициент плотности  $\alpha$ , характеризующий уменьшение плотности при нагревании на 1 °С, в среднем для всех битумов равен 0,0006 г/(см<sup>3</sup>·град). Зная плотность битума, например, при 20 °С, при помощи коэффициента  $\alpha$  можно вычислить его плотность при любой температуре  $t$  в интервале 15–300 °С по формуле:  $\rho_4^t = \rho_4^{20} - \alpha(t - 20)$ .

Знание плотности необходимо для пересчета количества битума из объемных единиц в массовые, что особенно важно для составления материальных балансов по установке и заводу в целом с применением информационно-вычислительных и управляющих вычислительных машин.

Плотность является одной из важных характеристик битума и его компонентов, но ней судят о происхождении битума. Плотность так же, как и пенетрация, зависит от химического состава битума: увеличение содержания ароматических структур повышает его плотность, а увеличение содержания насыщенных соединений – уменьшает. Окисленные битумы из остатков высокосмолистых нефтей имеют большую плотность, чем битумы той же температуры размягчения из высокопарафинистых нефтей.

В табл. 6 приводятся данные по плотности гудронов и полученных из них битумов различной глубины окисления сырья татарских нефтей (I) и смеси западносибирских нефтей (II), а также плотность компонентов сырья и битумов. По мере увеличения глубины окисления и повышения температуры размягчения битумов повышаются их плотность и плотность входящих в их состав компонентов. Она повышается также по мере перехода от парафино-нафтеновых соединений к ароматическим с более высокой степенью дисперсности.

Существует взаимосвязь между плотностью битума и содержанием в нем серы: при одинаковой консистенции с повышением содержания серы плотность битума увеличивается. Для некоторых фракций из мальтенов битумов типа золь-гель получена прямолинейная зависимость плотности от содержания серы.

Таблица 6. Температура размягчения и плотность гудрона, битумов и компонентов, входящих в их состав (в кг/м<sup>3</sup>)

Показатель	Гудрон		Битумы из гудрона		Гудрон		Битумы из гудрона	
	I	II	I	II	I	II	I	II
Температура размягчения, °С	36	45	49	55	22	46,5	48	50
Плотность битума, кг/м <sup>3</sup>	989,0	992,0	993,7	995,3	986,6	987,4	991,0	994,4
Плотность компонентов гудрона и битума, кг/м <sup>3</sup> :								
мальтены	922,7	931,0	935,0	956,0	915,4	921,7	928,5	930,5
асфальтены	1140	1160	1200	1250	1120	1180	1240	1280
депарафинированные мальтены	931,1	937,0	942,7	960,2	923,1	930,2	935,7	938,8
петролатум, выделенный из мальтенов	799,1	862,0	865,0	871,0	791,6	794,1	825,4	856,2
парафино-нафтеновые соединения	877,5	880,2	885,0	889,4	869,2	878,8	879,5	890,0
легкие ароматические соединения	910,5	911,5	912,0	916,9	891,3	897,4	908,4	920,0
средние ароматические соединения	940,1	946,5	947,0	949,2	927,1	938,9	950,8	951,2
тяжелые ароматические соединения	964,5	966,0	969,3	973,9	964,4	970,5	970,8	971,2

Плотность остаточных битумов, полученных из одного и того же сырья, возрастает с увеличением отбора масел и понижением пенетрации, что видно из следующих данных для остаточных битумов из нагиленгилеской нефти:

Температура размягчения, °С	44	51	65	74
Пенетрация при 25°С, 0,1 мм	162	76	30	17
Плотность при 25°С, кг/м <sup>3</sup>	1026	1038	1044	1050

Плотность окисленных битумов незначительно возрастает по мере углубления окисления и уменьшения пенетрации. Плотность окисленных битумов в зависимости от пенетрации следующая:

П <sub>25</sub> , 0,1 мм	ρ <sub>25</sub> , кг/м <sup>3</sup>	П <sub>25</sub> , 0,1 мм	ρ <sub>25</sub> , кг/м <sup>3</sup>
300	1010 ± 20	25	1040 ± 20
200	1020 ± 20	15	1040 ± 20
100	1020 ± 20	10	1050 ± 20
50	1030 ± 20	5	1070 ± 20

Плотность битумов из крекинг-остатков в среднем на 100 кг/м<sup>3</sup> выше плотности окисленных битумов той же пенетрации.

Для битумов одного реологического типа, полученного из одной и той же нефти, плотность и пенетрация при 25°С связаны линейно.

## ТЕПЛОВЫЕ СВОЙСТВА

**Удельная теплоемкость** практически одинакова для различных битумов. Она увеличивается с повышением температуры. Наличие твердых парафинов в битуме способствует повышению теплоемкости и нарушению

линейной зависимости теплоемкости от температуры. Теплоемкость смесей битумов с минеральными материалами (наполнителями) можно рассчитать по правилу аддитивности. В среднем удельная теплоемкость битумов составляет: при  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  - 1,67 кДж/(кг·К), при  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  - 1,88, при  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  - 0,5 - 2,09, при  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  - 0,55 - 2,3 кДж/(кг·К).

**Коэффициент теплопроводности** для всех битумов практически одинаков и незначительно уменьшается с возрастанием температуры. Так, при  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  он равен 1,51-1,69 Вт/(м·К), при  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  - 1,45-1,57 Вт/(м·К), при  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$  - 1,4-1,5 Вт/(м·К). С повышением температуры размягчения битума, полученного из одной и той же нефти, его коэффициент теплопроводности несколько повышается. Теплопроводность нефтяных битумов сравнительно мала, поэтому они находят применение в качестве теплоизоляционных материалов. Каменноугольные дегти и пеки обладают сравнительно высокой теплопроводностью.

**Коэффициент объемного расширения** при повышении температуры на  $1\text{ }^{\circ}\text{C}$  в интервале  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  -  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  для дорожных битумов находится в пределах 0,000033-0,000042.

**Температура вспышки** битума, определяемая в открытом тигле по ГОСТ 4333-48, составляет обычно более  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ . По этому показателю можно судить о наличии низкокипящих фракций в сырье и готовом битуме, а также об их взрыво- и пожароопасности в процессе производства и применения битумов. Температура вспышки битумов в закрытом тигле на  $10\text{ }^{\circ}\text{C}$  -  $18\text{ }^{\circ}\text{C}$  ниже, чем в открытом тигле. Значения температур вспышки сырья и битумов находятся в области рабочих температур процесса производства окисленных битумов.

**Температура воспламенения** битумов находится в пределах  $312\text{ }^{\circ}\text{C}$  -  $325\text{ }^{\circ}\text{C}$ , причем с углублением окисления она несколько снижается, что можно объяснить изменением группового химического состава битумов.

**Температура самовоспламенения** битумов находится в интервале  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  -  $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ , т.е. на  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$  -  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  выше температуры процесса окисления сырья в битумы в реакторах.

## ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Битумы обладают высокими электроизоляционными свойствами, не уступая по этим характеристикам хорошим изоляторам.

**Пробивное напряжение битума** зависит от способа его получения и составляет  $10\text{ }^{\circ}\text{C}$  -  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  кВ/мм при  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Для мягкого битума оно меньше, для твердого - больше. Для одного и того же битума с возрастанием температуры пробивное напряжение уменьшается.

**Удельная электрическая проводимость** битумов незначительна и при  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$  составляет менее  $10^{-2}$  См/м, при  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$  она повышается до  $0,3$  См/м, при  $90\text{ }^{\circ}\text{C}$  - до  $0,5$  См/м для остаточного битума (для сравнения - удельная электрическая проводимость ультрачистой воды равна  $500$  См/м). Удельная электрическая проводимость возрастает с повышением температуры битумов вследствие большей подвижности частиц и пониженной вязкости битумов. Повышение электрической проводимости при  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  растворов битумов, асфальтенов и мальтенов в

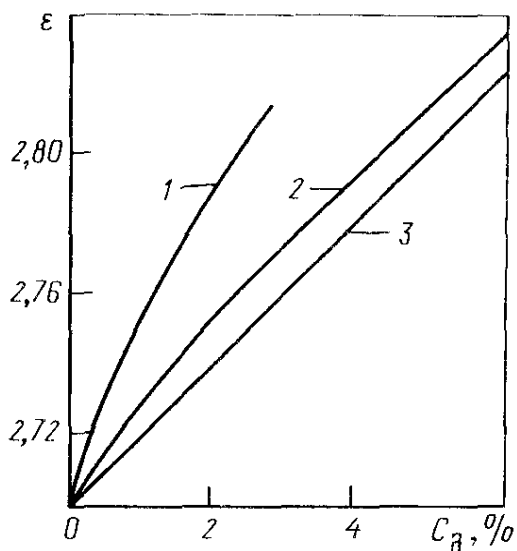


Рис. 16. Зависимость диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  битума от концентрации добавок  $C_d$ :

1 — полиэтиленгликоль; 2 — второй жировой гудрон; 3 — хлопковый гудрон

бензоле сопровождается возрастанием коэффициента водостойкости битумо-минеральных смесей и адгезии к каменным материалам. Так, коэффициент водостойкости битумо-минеральной смеси, приготовленной на битуме, раствор которого в бензоле имеет электрическую проводимость  $68 \cdot 10^{-10} \text{ Ом}^{-1}$ , равен 0,92, через 5 сут — 0,86 и через 10 сут — 0,79; для такого же раствора битума с электрической проводимостью  $148 \cdot 10^{-10} \text{ Ом}^{-1}$  этот коэффициент соответственно равен 1,0, 0,94 и 0,91. Изменением электрической проводимости растворов битумов, асфальтенов и мальтенов в бензоле можно контролировать их адгезионные свойства.

**Тангенс угла диэлектрических потерь** при  $20^\circ\text{C}$  для битумов составляет 0,013–0,021, потери на гистерезис и потери мощности (в сумме) при  $80^\circ\text{C}$  в пределах 3–5. Диэлектрическая проницаемость битумов в интервале температур  $5-150^\circ\text{C}$  находится в пределах 2,5–3,3, причем с повышением температуры она возрастает и при  $80^\circ\text{C}$  составляет 2,9–3,2.

С увеличением полярности битумов и, следовательно, с улучшением их адгезионных свойств связано повышение диэлектрической проницаемости битумов. Введение ПАВ в битум приводит к росту его диэлектрической проницаемости (рис. 16). Для каменноугольного пека диэлектрическая проницаемость больше, чем у битумов, и в интервале  $0-120^\circ\text{C}$  возрастает с 3,4 до 4,63, тогда как для обычных жидкостей с повышением температуры диэлектрическая проницаемость понижается. Диэлектрическая проницаемость асфальтенов, выделенных из гудрона смеси западносибирских нефтей, при минус  $10^\circ\text{C}$  равна 2,44, а из асфальта пропановой деасфальтизации — 2,51.

## ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Оптические свойства битумов и их фракций характеризуются коэффициентом преломления  $n_D^{20}$  и светопоглощением растворов битума. Для измерения коэффициента преломления тяжелых материалов темного цвета разработан метод, основанный на аддитивности этого показателя для растворов битума в вазелиновом масле, если состав этих растворов выражен в объемных процентах. Существует эмпирическая взаимозависимость между коэффициентом преломления и плотностью битума и его фракций.

Разность между коэффициентами преломления вещества, найденными при двух разных длинах волн, деленную на его плотность, называют удельной дисперсией.



Предложен метод оценки удельной дисперсии материалов темного цвета, позволяющий глубже изучить состав битума. Измерениями фотоэлектрическим методом светопоглощения растворов битума установлена взаимосвязь между цветом и содержанием в нем асфальтенов и смол.

Установлена также взаимосвязь между коэффициентом преломления и содержанием серы, а также количеством групп  $\text{C}_2\text{H}_2$  во фракциях битума: с увеличением содержания серы этот коэффициент увеличивается, с увеличением содержания групп  $\text{C}_2\text{H}_2$  — уменьшается.

Колориметрическими методами можно отличить остаточный битум от окисленного, а усовершенствование конструкции приборов и методики поможет ускорить определение состава битума.

## ПРОЧИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

**Отношение к растворителям и воде.** Битумы растворяются в большинстве органических растворителей кроме низкомолекулярных спиртов. Растворители по отношению к асфальтено-смолистым веществам можно разделить на три группы. К первой группе относятся растворители с высокой растворяющей способностью (83–90%) и практически с нулевой избирательностью к асфальтенам (ароматические растворители, тетрахлорид углерода и сероуглерод). Вторая группа, как и первая, характеризуется высокой растворяющей способностью, но отличается от выраженной избирательностью (хлороформ и трихлорэтилен). Третья большая группа растворителей характеризуется умеренной растворяющей способностью (27–40%) и резко выраженной отрицательной избирательностью. Сюда относятся алифатические углеводороды  $\text{C}_5$ – $\text{C}_8$ , низшие алифатические спирты  $\text{C}_1$ – $\text{C}_5$  и ацетон.

По растворимости в органических растворителях, помимо зольности и температуры вспышки, судят о чистоте битума (зольность определяют одновременно с испытанием битума на растворимость: допустимое содержание золы — не более 0,1%).

Растворимость битумов в таких органических растворителях, как хлороформ, бензол, сероуглерод и тетрахлорид углерода, характеризует наличие примесей — минеральных и других твердых веществ (например, карбенов и карбоидов). В этих растворителях товарные окисленные нефтяные битумы растворяются более чем на 99%. Растворимость природных битумов в сероуглероде сравнительно невелика. В тетрахлориде углерода не растворяются карбены, наличие которых характерно для битумов, получаемых из продуктов крекинга. Критерием стойкости дорожных битумов к крекингу служит количество нерастворимой в циклогексане части.

Воздействие реагентов на битум зависит от его химического состава, происхождения, способа получения и твердости. Чем тверже битум, тем выше его стойкость к действию химических реагентов. Мягкие битумы с высоким кислотным числом подвергаются действию разбавленных щелочей.

При обычной температуре битум можно с успехом применять для защиты от кислот и водных растворов неорганических солей. Стойкость

битумов к кислотам зависит от их концентрации: они устойчивы к действию разбавленных кислот и вступают во взаимодействие только с концентрированными. Соляная кислота, даже концентрированная, на битум не действует.

Скорость диффузии воды в битум невелика и обусловлена низкой растворимостью воды в битуме. Водопоглощение битумов зависит от его твердости, при контакте с водяным паром оно составляет 0,001–0,010% и при продолжительном выдерживании битума в воде не превышает 1–3%. Водопроницаемость битума значительно ниже, чем каучука и многих пластических масс. Методика определения содержания воды в битуме описана в ГОСТ 2477-65, содержания водорастворимых соединений в ГОСТ 11510-65.

**Потеря массы битума при нагревании** до 163 °С показывает присутствие в нем легких масляных фракций и иногда – продуктов крекинга; испытание регламентируется ГОСТ 18180–72 (остаточные битумы из тяжелых нефтей практически не теряют в массе при нагревании, битумы, полученные смешением с нефтяными дистиллятами, дают большие потери по сравнению с другими битумами той же пенетрации).

**Изменение пенетрации битума после нагревания**, или отношение пенетрации, определенной после испытания битума на потерю массы, к первоначальной, выраженное в процентах, – характеризует поведение битума во время обработки его с каменными материалами при строительстве и ремонте дорог.

**Отношение  $P_{25}/\lg D_{25}$**  – это отношение пенетрации при 25 °С к логарифму растяжимости при 25 °С после нагревания в тонкой пленке в печи; оно также характеризует поведение дорожного битума при приготовлении смеси с каменными материалами (по В. И. Халстеду оно должно быть не более 25, однако до сих пор точных и достаточно проверенных данных нет). Желательно, чтобы битум незначительно изменял свои физико-химические свойства с изменением температуры, т. е. обладал наибольшей термостабильностью.

**Однородность строения битумов** определяют испытанием на пятно Олиенсиса. Это испытание позволяет обнаружить возможность взаимодействия между пропиточным и кровельным битумами, контактирующими друг с другом в течение всего срока службы кровельного материала.

В последнее время развиваются лабораторные методы определения старения битумов и их пригодности к длительной эксплуатации (определение индекса твердости, испытание в тонкой пленке, в микропленке и др.).

\* \* \*

Следует указать на ряд недостатков существующих методик и приборов для определения свойств битумов и высказать некоторые соображения по их модернизации и частичной автоматизации, а также по созданию полуавтоматов.

1. При измерении пенетрации: пенетрометры целесообразно оборудовать автоматическим устройством для фиксации касания иглой поверхности битума и соблюдения требуемой продолжительности про-

никания иглы со стандартным грузом (5 с, 60 с); найти более точный способ подвода иглы к поверхности битума до начала ее проникания.

2. При определении температуры размягчения: необходимо предусмотреть автоматическую систему, обеспечивающую требуемую скорость нагрева продукта в соответствии с ГОСТом, а также автоматическую регистрацию температуры размягчения битума.

3. При измерении растяжимости: необходимо стабилизировать температуру продукта в ванне дуктилометра и автоматизировать фиксацию момента разрыва нити битума.

4. При определении температуры хрупкости: необходимо осуществить регулирование скорости изгиба пластинки, а также скорости охлаждения смеси (1 град в минуту), согласно требованиям ГОСТа.

5. При измерении когезии: необходимо стабилизировать температуру, исключить падение груза, автоматизировать повышение скорости нагружения, кроме того, необходимо обеспечить постоянство поверхности соприкосновения пластинок и равномерное нанесение слоя битума на одну из этих пластинок.

### **ИЗМЕНЕНИЕ СВОЙСТВ БИТУМОВ ПРИ ЭКСПЛУАТАЦИИ**

На долговечность дорожных покрытий влияют сцепляющие свойства битума с минеральными материалами (адгезия), также внутримолекулярные связи в самом битуме (когезия). Мало известно о влиянии молекул адсорбированных агрегатов на битумно-агрегатные связи. Во многих случаях трудно установить, что является причиной разрушения — низкие адгезионные либо когезионные свойства. Проблемами являются также: 1) наличие тонкого слоя связующего материала (или его отсутствие) на поверхности агрегата после разрушения поверхностных связей при мономолекулярной толщине битума; 2) взаимодействие битума и агрегата; 3) неровные поверхности и различный состав агрегатов; 4) трудности, связанные с широкими диапазонами физико-химических свойств битумов.

Под действием повышенной температуры (до 160 °С) в процессе приготовления битумо-минеральной смеси и при температурах эксплуатации дорожного покрытия от +60 до -40 °С возможны обратимые и необратимые изменения битумов, совокупность которых оказывает влияние на качество и долговечность дорожных покрытий. В интервале температур от -40 до 120 °С дисперсные структуры в битуме претерпевают обратимые превращения от твердой конденсационной структуры через коагуляционную структуру и структурированную жидкость к истинной жидкости. При нагревании до 160 °С в соединениях битума с минеральным материалом эти превращения зачастую становятся необратимыми, битум становится хрупким, теряет эластичные и пластичные свойства — «старееет». При эксплуатации дорожного покрытия процесс старения битума продолжается. Старением принято называть совокупность необратимых изменений химического состава, происходящих в результате взаимодействия компонентов материала с кислородом воздуха, усиливающегося под влиянием температуры, солнечного света и других факторов.

Процесс старения битумов зависит не только от химических изменений. Он обусловлен также тепловой релаксацией. Свойства битумов в результате их нагрева до 160 °С, охлаждения и выдерживания некоторого времени при обычной окружающей температуре меняются по-разному. Так, пенетрация при 25 °С для остаточных и компаундированных битумов резко понижается в первые 24 ч, для окисленных – в течение 2–6 сут. Пенетрация при 0 °С для всех битумов меняется незначительно. Температура хрупкости резко повышается через 24 ч (на 5–8 °С), затем незначительно повышается в течение 4–5 сут. Температура размягчения битумов повышается незначительно – на 2–3 °С. После длительного выдерживания образцов битума (около 4-х мес.) при обычной окружающей температуре и повторного их расплавления при 160 °С пенетрация при 25 °С почти не изменяется. Для сравнительной оценки устойчивости битумов против старения применяют метод, основанный на воздействии кислорода воздуха на тонкий (5–50 мкм) слой битума после выдерживания при различных температурах в различное время, с последующей оценкой изменения его свойств и химического состава.

### ГЛАВА 3

## **ПРОИЗВОДСТВО ОСТАТОЧНЫХ БИТУМОВ**

### **ПАРАМЕТРЫ ПРОЦЕССА**

**Природа сырья.** Для производства остаточных битумов необходимо сырье с возможно большим содержанием асфальтено-смолистых веществ; чем больше отношение асфальтены : смолы, тем лучше свойства и структура битума. Остаточные битумы получают из асфальтовых или полуасфальтовых нефтей. Высокопарафинистые нефти для получения битумов применять не рекомендуется. Выход остаточного битума, зависящий от природы нефти и содержания в ней асфальтено-смолистых веществ, определяется заданными свойствами продукта. Для оценки и сравнения различных нефтей целесообразно сравнивать выход битумов, например, одинаковой пенетрации (100·0,1 мм при 25 °С).

Сырьем атмосферной или вакуумной перегонки для производства остаточных битумов служат мазуты, полугудроны и гудроны из различных нефтей, тяжелые асфальтосмолистые нефти, асфальты деасфальтизации, экстракты селективной очистки дистиллятных и остаточных масел, крекинг-остатки. В СССР отсутствуют или почти отсутствуют нефти, подходящие для получения остаточных битумов в соответствии с требованиями ГОСТ.

**Температура перегонки, глубина вакуума и расход водяного пара.** Температуру на входе в колонну поддерживают не выше 420–430 °С. При более высокой температуре сырье и продукты перегонки разлагаются с образованием карбенов и карбоидов, качество битума ухудшается. Помимо повышения содержания в нем карбенов и карбоидов

понижается температура вспышки, а при большом времени контакта образуется значительное количество кокса и газа. Поэтому вакуумные установки рассчитаны на непродолжительное пребывание остатка в колонне. Остаточное давление должно быть в пределах 26,7–93,3 кПа (20–70 мм рт. ст.). Повышение вакуума и увеличение расхода пара способствуют увеличению доли отгона масляных фракций и повышению температуры размягчения битума.

Влияние температуры перегонки на свойства остаточных битумов из нагиленгилеской нефти при остаточном давлении в колонне 5,33 кПа (40 мм рт. ст.) иллюстрируется следующими данными:

Температура на выходе из трубчатой печи, °С	280	320	330	340	388
Пенетрация при 25 °С, 0,1 мм	223	74	33	15	12
Температура размягчения, °С	42	53	65	76	85

Глубина вакуума и температура перегонки, необходимые для производства битумов с заданными свойствами, зависят от природы сырья. Чтобы получить остаточные битумы, температура нагрева должна составлять 410 °С и остаточное давление равно 6,7 кПа (5 мм рт. ст.), для чего в промышленных условиях требуется оборудование, создающее высокий вакуум.

Известно, что количество испарившегося вещества зависит от парциального давления его паров, понизить которое можно не только повышением вакуума в системе, но и введением в паровую фазу испаряющего агента. Для получения остаточных битумов в качестве таких агентов применяют перегретый водяной пар, инертные газы или легкие соляровые фракции. С введением перегретого пара значительно увеличивается доля отгона вязких масляных фракций и при этом получают остаточные битумы с высокой температурой размягчения. При снижении парциального давления масляных фракций они переходят в паровую фазу при более низкой температуре. Подобным образом увеличивают отбор высокомолекулярных дистиллятов, одновременно получая остаточные битумы с повышенной температурой размягчения.

Удаление нежелательных парафиновых компонентов из остатков нефтей смешанного основания достигается вводом больших количеств перегретого пара при 315–371 °С и низком давлении или перегонкой в вакууме. Перегонка под давлением 0,40–0,45 МПа для удаления парафинов с последующей обработкой паром при атмосферном давлении дает остаточный битум улучшенного качества. Свободный углерод может быть удален из отбензиленной нефти или из крекинг-остатка осаждением, центрифугированием или кислотной обработкой. Температуру можно регулировать в процессе отгонки, подавая тепло с теплоносителем.

Существенным недостатком процесса производства остаточных битумов является трудность получения тугоплавких битумов, связанная с необходимостью создания глубокого вакуума. Однако благодаря улучшению способов автоматического контроля и регулирования процесса качество битумов в настоящее время несколько улучшилось, создана возможность получения в отдельных случаях остаточных битумов с

температурой размягчения до 107 °С и пенетрацией, равной нулю при 25 °С. Соответствующим подбором исходной сырой нефти или смеси нефтей можно значительно повысить пенетрацию битума, сохранив высокую температуру его размягчения. Так был получен битум с температурой размягчения 85 °С при пенетрации (40–60)·0,1 мм при 25 °С.

При углублении вакуума содержание масляных фракций в остаточном битуме понижается, а смол и асфальтенов увеличивается, тогда как при дальнейшем окислении остаточных битумов наряду с понижением содержания масел и смол возрастает содержание асфальтенов.

Добавление в исходный мазут остаточного экстракта селективной очистки масел приводит к увеличению выхода газойля на 6% (масс.); снижаются плотность и вязкость по сравнению с газойлем, полученным без добавки. Добавка 3% (масс.) экстракта III масляной фракции дает прирост выхода газойля на 11% (масс.). Необходимо исследовать влияние добавки на изменения состава гудрона как сырья для производства остаточных и окисленных битумов.

### **СВОЙСТВА ОСТАТОЧНЫХ БИТУМОВ И СПОСОБЫ ИХ УЛУЧШЕНИЯ**

Характерными признаками остаточных битумов в отличие от окисленных являются следующие: относительно высокая плотность, большая твердость и большое сопротивление разрыву при 25 °С (при одинаковой температуре размягчения), высокая чувствительность к изменению температуры, линейная зависимость растяжимости от температуры размягчения, большее содержание летучих (при одинаковой температуре размягчения).

От природных асфальтов остаточные битумы отличаются более низкой температурой размягчения, меньшим содержанием летучих веществ при одинаковой температуре размягчения, содержанием минеральных веществ до 2% (масс.) и карбенов более 10% (масс.), наличием твердых парафинов (однако имеются остаточные битумы из асфальтовых нефтей, не содержащие парафинов), содержанием насыщенных соединений более 25% (масс.) (в природных асфальтах их менее 25%), содержанием свободных асфальтогеновых кислот менее 2% (масс.).

Ниже приведены основные характеристики и состав остаточных битумов:

Плотность при 25 °С, кг/м <sup>3</sup>	1000–1170
Пенетрация при 25 °С, 0,1 мм	150
Растяжимость при 25 °С, см	15–150
Разрушающее напряжение при растяжении при 25 °С, 10 <sup>-5</sup> Н/м <sup>2</sup>	0,49–9,8
Температура, °С:	
размягчения по КиШ	38–121
то же, по Кремеру–Сарнову	27–107
вспышки в открытом тигле	204–316
воспламенения	232–371

Содержание, % (масс.):

нелетучих веществ	5 40
растворимых в сероуглероде веществ	85 100
нерастворимых (неминеральных) веществ	0 15
карбенов	До 30
веществ, растворимых в лигроице	25 85
серы	Следы 10
азота	Следы 1
кислорода	До 2,5
нафталина	Отсутствие
твердых парафинов	0 10
насыщенных углеводородов	25 75
омыляемых веществ	0,2

Погодостойкость остаточных битумов зависит от природы нефти, из которой они получены. Остаточные битумы самого высокого качества уступают по погодостойкости природным асфальтам и окисленным битумам, однако она выше, чем у битумов из кислого гудрона и пеков из древесины, торфа, угля и костей.

### ПРОМЫШЛЕННЫЕ УСТАНОВКИ

Обычная технологическая схема установки для получения остаточных битумов вакуумной перегонкой нефтяного остатка в присутствии перегретого водяного пара приведена на рис. 17. По этой схеме сырье после подогрева в теплообменниках 10, 1, 2 и в трубчатой печи 3 подают в вакуумную ректификационную колонну 7, в которой происходит ректификация и разделение на газойль (или дизельное топливо) и тяжелый дистиллят. Остаток перегонки битум выводят из нижней части колонны, где предварительно он подвергается обработке перегре-

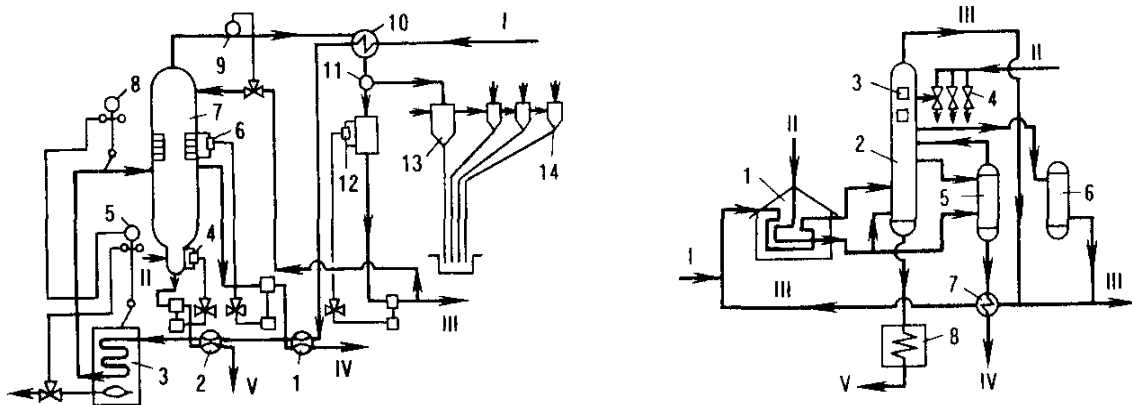


Рис. 17. Схема вакуумной трубчатой установки для производства остаточных битумов:

1, 2, 10 теплообменники; 3 трубчатая печь; 4, 6, 12 регуляторы уровня; 5 регулятор температуры дымовых газов над перевальной стеной; 7 вакуумная колонна; 8 регулятор температуры сырья на выходе из печи; 9 регулятор температуры на верху колонны; 11 холодильник; 13 барометрический конденсатор; 14 эжектор;

I нефтяной остаток; II водяной пар; III газойль; IV тяжелый дистиллят; V битум

Рис. 18. Схема трубчатой установки для получения битума перегонкой гудрона с испаряющим агентом:

1 печь; 2 испаритель; 3 конденсатор; 4 эжектор; 5 отпарная колонна; 6 емкость; 7 теплообменник; 8 холодильник;

I гудрон; II водяной пар; III испаряющий агент; IV вязкое масло; V битум

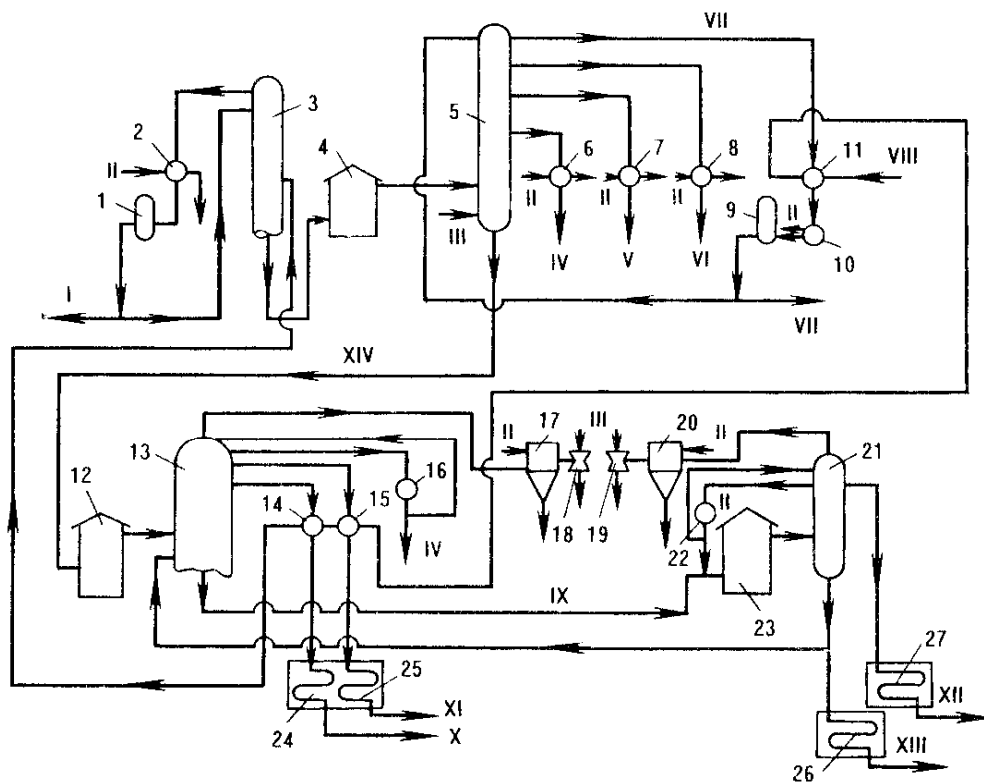


Рис. 19. Схема атмосферно-вакуумной трубчатой установки с испаряющим агентом:

1, 9 - емкости орошения; 2 - трубчатый конденсатор-холодильник; 3 - колонна предварительного испарения; 4, 12, 23 - печи; 5 - атмосферная колонна; 6, 8, 10, 16, 22 - трубчатые холодильники; 11, 14, 15 - теплообменники; 13 - вакуумная колонна; 17, 20 - барометрические конденсаторы; 18, 19 - эжекторы; 21 - доиспарительная колонна; 24-27 - погружные холодильники;

I - легкий бензин; II - вода; III - водяной пар; IV - газойль; V - керосин; VI - дизель; VII - тяжелый бензин; VIII - нефть; IX - гудрон; X, XII - масляные дистилляты; XIII - битум; XIV - тяжелый остаток

тым паром. Вакуум создают при помощи барометрического конденсатора 13 и системы эжекторов 14 или вакуум-насосов. Схемой предусмотрено регулирование расхода сырья и температуры на выходе из печи. Качество битума регулируют, изменяя температуру в испарительном пространстве колонны и количество подаваемого водяного пара.

В промышленности применяют также два варианта перегонки гудронов с испаряющим агентом. Принципиальные схемы подобных установок приведены на рис. 18 и 19. По первому варианту (см. рис. 18) гудрон с испаряющим агентом через трубчатую печь 1 подают в испаритель 2, в верхней части которого установлены тарелки. В испарителе смесь разделяется на две фазы: паровую и жидкую (битум). Паровая фаза подвергается ректификации. Боковым погоном является масляный дистиллят, а головным продуктом - испаряющий агент. Для отпаривания следов испаряющего агента из битума применяют водяной пар.

По второй схеме (см. рис. 19) перегонка с испаряющим агентом увязана с атмосферно-вакуумной трубчатой установкой. В четвертой ступени испарения гудрон перегоняется с испаряющим агентом. Горячий гудрон смешивается с испаряющим агентом и проходит через печь 23 в вакуумную доиспарительную колонну 21. Как и в предыдущей схеме,



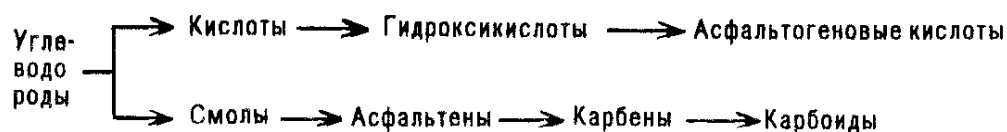
боковым погоном является масляный дистиллят, головным испаряющий агент, остатком битум. При возможности создать значительный перепад давлений в колоннах нагревательная печь не требуется, если повысить расход испаряющего агента или перегретого водяного пара.

#### ГЛАВА 4

### ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ ОКИСЛЕННЫХ БИТУМОВ И ИХ СВОЙСТВА

Впервые в промышленных масштабах окисленные нефтяные битумы начали производить в 1844 г. по предложению Ж. Г. Биерлея путем барботажа воздуха через слой нефтяных остатков при 204 и 316 °С. В зависимости от температуры и продолжительности процесса получали битумы различных свойств; продукт этот был назван «биерлитом». В России окисленный битум был впервые получен в 1914 г. в г. Грозном. Развитие производства окисленных битумов в СССР началось с 1925 г. в г. Баку. В настоящее время доля окисленных битумов в СССР в общем объеме их производства составляет 73%. Современная технология заключается в окислении нефтяных остатков кислородом воздуха без катализатора при температуре 230–300 °С с подачей 0,84–1,40 м<sup>3</sup>/мин (или 0,014–0,0233 м<sup>3</sup>/с) воздуха на 1 т битума при продолжительности до 12 ч. Воздух может подаваться в реактор под давлением или всасываться благодаря вакууму в системе до 66,7 кПа (500 мм рт. ст.). Отгон и потери зависят от содержания летучих веществ в сырье, от глубины окисления и находятся в пределах 0,5–10% (масс.) от сырья. Пары воды и диоксид углерода выводятся из системы. Реакция окисления – экзотермическая, поэтому температура в зоне реакции повышается.

Нефтяные углеводороды окисляются одновременно в двух направлениях:



В зависимости от условий окисления возможны взаимные превращения кислотных и нейтральных продуктов окисления. При высоких температурах выделяется диоксид углерода, и асфальтогеновые кислоты переходят в асфальтены.

Количество химически связанного кислорода в окисленном битуме увеличивается с повышением содержания ароматических углеводородов в сырье – нефтяном остатке. Основное количество кислорода, связанного в окисленном битуме, находится в виде сложноэфирных групп. В среднем они содержат 60% кислорода, поглощенного битумом. Остальные 40% распределены примерно поровну между гидроксидными, карбоксильными и карбонильными группами. Оптимальной температурой

образования связи C—C является 250 °С. При более низкой температуре имеет место большее образование сложных эфиров с большим расходом кислорода. При температуре выше 250 °С преобладают реакции, способствующие образованию карбенов и карбоидов. Содержание химически связанного кислорода в битуме возрастает с облегчением сырья гудрона, так как с уменьшением его молекулярной массы и с повышением пенетрации образуется больше сложноэфирных мостиков. Доля кислородных функциональных групп в битумах возрастает по мере углубления окисления.

При продувке сырья воздухом увеличивается содержание твердых смол и асфальтенов и уменьшается содержание масел. Если в процессе продувки содержание смол практически не меняется, то содержание масел непрерывно уменьшается, а содержание асфальтенов в той же мере увеличивается. Следовательно, образование смол из масел представляет собой промежуточную стадию образования асфальтенов. Однако асфальтены могут получаться непосредственно и из масел. Они могут образовываться также и из ароматических соединений масел, которые, присоединив кислород, становятся нерастворимыми в нормальных парафиновых углеводородах C<sub>3</sub>–C<sub>7</sub>. При концентрации асфальтенов в окисленных битумах 35–40% (масс.) заметным становится образование карбенов и карбоидов.

## ПАРАМЕТРЫ ПРОЦЕССА

Решение основной задачи нефтеперерабатывающей промышленности – углубление переработки нефти и увеличение отбора масляных фракций из мазутов не должно отразиться на свойствах битумов. Необходимы исследования влияния основных факторов производства окисленных битумов на их тепло- и морозостойкость, нахождение условий регулирования и повышения их качества, получение битумов заданных свойств.

Основными факторами, влияющими на процесс окисления гудрона, являются: природа сырья нефти, исходная температура размягчения гудрона, содержание в нем масел, парафиновых и нафтеновых соединений, асфальтенов, температура, расход воздуха и, как следствие, продолжительность окисления. К числу факторов процесса следует также отнести и давление в зоне реакции, температуру (подогрев) сжатого воздуха, подаваемого на окисление, уровень жидкой фазы в реакторе.

**Природа сырья.** В зависимости от природы и состава сырья, режима и способа процесса окисления могут быть получены битумы, которые при одном одинаковом показателе обладают резко отличающимися другими свойствами и составом. Так, битумы с пенетрацией при 25 °С, равной 100·0,1 мм, могут иметь температуру размягчения от 48 до 82 °С. Окисленные битумы можно получать из нефтей, содержащих 5% (масс.) и более асфальтено-смолистых веществ; предпочтительно, чтобы их содержание превышало 25% (масс.). В большинстве нефтей мира содержание асфальтено-смолистых веществ превышает 50% (масс.) и

достигает 70% (масс.). В настоящее время битумы получают почти из всех нефтей.

Нефти можно классифицировать по выходу и качеству получаемых из них битумов. Как известно, по содержанию асфальтено-смолистых веществ их подразделяют на: высокосмолистые [содержание суммы асфальтенов и силикагелевых смол  $> 20\%$  (масс.)], смолистые [то же,  $8-20\%$  (масс.)] и малосмолистые [то же,  $6-8\%$  (масс.)]. По содержанию твердых парафинов нефти делят на высокопарафиновые [содержание твердых парафинов более  $6\%$  (масс.)]; парафиновые [то же,  $1,51-6\%$  (масс.)] и малопарафиновые [то же, не более  $1,50\%$  (масс.)].

БашНИИ НП предложена классификация нефтей по их пригодности для производства битумов, согласно которой нефти подразделяют на следующие три группы.

Группа I – наилучшие нефти: 1) высокосмолистые малопарафиновые, 2) высокосмолистые парафиновые, 3) смолистые малопарафиновые. Состав этих нефтей соответствует уравнению:

$$C_a + C_{см} - 2,5C_{п} > 8,$$

где  $C_a$  – содержание асфальтенов (по ГОСТ 11858 66);  $C_{см}$  – содержание смол (по ГОСТ 11858 66);  $C_{п}$  – содержание парафинов (по ГОСТ 11851 66).

Группа II – пригодные нефти: 4) смолистые парафиновые, 5) малосмолистые малопарафиновые. Их состав соответствует уравнению:

$$C_a + C_{см} - 2,5C_{п} = 0 - 8,$$

где  $C_a + C_{см} > 6$ .

Группа III – непригодные нефти: 6) смолистые высокопарафиновые, 7) малосмолистые парафиновые, 8) малосмолистые высокопарафиновые. Их состав соответствует уравнениям:

$$C_a + C_{см} - 2,5C_{п} = 0 - 8, C_a + C_{см} - 2,5C_{п} < 0,$$

где  $C_a + C_{см} < 6$ .

В табл. 7 в качестве примера приведены некоторые нефти СССР различных групп и типов. Пользуясь этой классификацией, можно подобрать нефть для получения улучшенных дорожных битумов. В новой классификации БашНИИ НП устанавливаются требования к остатку перегонки, направляемому на окисление, т.е. необходимая глубина отбора масляных дистиллятов.

Если дорожные битумы наряду с высокими тепло- и морозостойкостью должны обладать высокими прочностными свойствами (желательно, чтобы они были типа золя), то кровельные покровные битумы должны обладать высокими пластичными свойствами, стабильностью свойств и должны относиться к ярко выраженному типу геля. К их прочностным свойствам предъявляются более низкие требования, в связи с этим иные требования предъявляются и к сырью-исходной нефти.

Покровные битумы из мухановской и усть-балыкской нефтей обладают сравнительно высокими температурным интервалом пластичности (выше  $90^{\circ}\text{C}$ ) и теплостойкостью (индекс пенетрации выше  $+3$ ). Кровельные покровные битумы из тэбукской и котуртепинской нефтей

Таблица 7. Характеристика нефтей как сырья для получения битумов

Группа	Тип	Характеристика	Наименование
I	1	Высокосмолистая малопарафиновая	Ярегская, украинская, крымская, краснодарская
I	2	Высокосмолистая парафиновая	Арланская, чекмагушская, серноводская, павловская
I	3	Смолистая малопарафиновая	Эмбенская, катанглийская (о. Сахалин), балаханская тяжелая, бинагадинская, артемовская смолистая
II	4	Смолистая парафиновая	Ромашкинская, туймазинская, бугурусланская, шкаповская, жирновская, коробковская
II	5	Малосмолистая малопарафиновая	Анастасьевская, бибиэйбатская, месторождения Нефтяные камни
III	6	Смолистая высокопарафиновая	Долинская, борисовская, мангышлакская, котуртепинская, мухановская
III	7	Малосмолистая парафиновая	Сураханская, артемовская парафиновая, нефтегорская, ходыженская, новодмитриевская
III	8	Малосмолистая высокопарафиновая	Грозненские, озексуатская, дагестанские, ферганские

обладают температурным интервалом пластичности выше 100 °С, высокой теплостойкостью (индекс пенетрации +5,5, +4,5).

В соответствии с рекомендациями БашНИИ НП для производства вязких дорожных битумов предложено сырье двух марок СБ высшей категории (I) и СБ, полученное из высокосернистых, высокосмолистых нефтей типа арланской и сернистых смолистых типа ромашкинской и западносибирских нефтей в результате перегонки-гудропы или смеси гудронов с асфальтом деасфальтизации (II):

	I	II
Вязкость условная при 80 °С на вискозиметре с отверстием 5 мм, °ВУ (ГОСТ 11503-74)	20-40	41-80
Температура вспышки, °С (ГОСТ 4333-48)	≥ 190	≥ 200
Содержание воды (ГОСТ 2574-46)	Следы	

Для кровельных битумов БашНИИ НП рекомендует сырье двух марок - остатки перегонки западносибирских, азербайджанских, ромашкинской, анастасьевской нефтей или их смеси с вакуумным погоном, имеющим вязкость при 100 °С не менее 8 мм<sup>2</sup>/с и температуру вспышки не ниже 220 °С, полученных в кубах и колоннах (I) и в трубчатых реакторах (II):

	I	II
Вязкость условная при 80 °С, на вискозиметре с отверстием 5 мм, °ВУ (ГОСТ 11503-74)	5-15	15-30
Температура вспышки, °С	≥ 220	≥ 220
Содержание воды, % (масс.) (ГОСТ 2477-65)	≤ 0,5	≤ 0,5

В зависимости от природы и консистенции сырья меняются свойства окисленного битума и прежде всего зависимость «температура размягчения - пенетрация». При одной и той же температуре размягчения пенетрация и растяжимость битумов, полученных окислением гудрона из одной и той же нефти, зависят от содержания масел в гудроне. Пенетрация тем меньше, а растяжимость тем больше, чем выше глубина отбора масляных фракций из мазута.

Исследования по окислению в промышленном кубе-окислителе периодического действия при 230 °С гудронов из высокосмолистой бакинской и высокопарафиновой западноукраинской нефти показали, что растяжимость битумов по мере углубления окисления повышается, достигая максимума, а затем снижается. Характерно, что максимум растяжимости битумов, полученных из гудрона с более высокой температурой размягчения, наступает позднее. В интервале температур размягчения битумов 45-50 °С с увеличением температуры размягчения исходного гудрона растяжимость битумов повышается, а пенетрация при 25 °С уменьшается. Аналогичная закономерность для пенетрации наблюдается при получении окисленных битумов марок БН-V и БН-IV из туймазинской нефти.

При сопоставлении физико-химических свойств битумов, имеющих одинаковые температуры размягчения и полученных окислением гудрона с одними и теми же температурами размягчения, но из различных нефтей (бакинских высокосмолистых, малопарафиновых и западноукраинских смолистых, высокопарафиновых), видно, что растяжимость бакинских битумов выше, а глубина проникания иглы ниже, чем западноукраинских. Однако, если увеличить отбор масляных фракций и таким образом повысить температуру размягчения исходного гудрона из высокопарафиновой нефти, можно получить окисленные битумы с повышенной растяжимостью и одновременно с пониженной пенетрацией. Последнее, по-видимому, объясняется тем, что с углублением отбора масляных фракций концентрация нормальных парафиновых углеводородов снижается, в результате чего качество окисленных битумов повышается.

Но при вакуумной перегонке происходит неизбежный отгон из остатка парафино-нафтеновых и ароматических соединений. К тому же в результате окисления гудрона концентрация ароматических соединений уменьшается за счет образования асфальтенов. С целью увеличения содержания ароматических соединений и повышения растяжимости битума И. Б. Грудников предложил вначале проводить неглубокое окисление гудрона для перехода ароматических соединений в более высококипящие, затем проводить повторную вакуумную перегонку для получения остаточных битумов, при которой меньше будет отогнано ароматических соединений и их содержание в остаточном битуме будет выше.

Плотность и температура вспышки при углублении процесса окисления становятся более высокими. В этих же условиях потеря массы битума при нагревании снижается. Индекс пенетрации окисленных до заданной температуры размягчения битумов понижается с повышением

температуры размягчения гудронов, полученных из одной и той же нефти. Это согласуется со снижением эластичности битумов при повышении температуры размягчения исходного гудрона. Температура хрупкости окисленных битумов понижается с уменьшением вязкости исходного сырья, что видно из зависимостей, представленных на рис. 20.

Гудроны из различного сырья должны иметь разные температуры размягчения и вязкость в зависимости от того, для производства какой марки битума они предназначены. Так, для получения битума БНД-40/60 из ярегской нефти температура размягчения гудрона не должна превышать 32 °С, а БНД-69/90 и БНД-90/130–30 и 22 °С соответственно.

Условная вязкость при 100 °С гудрона из остатков тэбукской нефти для получения этих трех марок должна составлять 40–60, 30–40 и 30–50 ВУ соответственно.

Температура размягчения гудрона для получения битумов всех трех марок должна составлять: из арланской нефти 28–30, из чекмагущской 30–32, из ромашкинской 35–36 и из туймазинской 35–37 °С.

Пластичные битумы получают при отношении содержания суммы асфальтенов и смол к содержанию парафино-нафтеновых соединений в гудроне в пределах 0,9–0,3 при окислении в кубах-окислителях и 1,3–0,7 – в трубчатых реакторах.

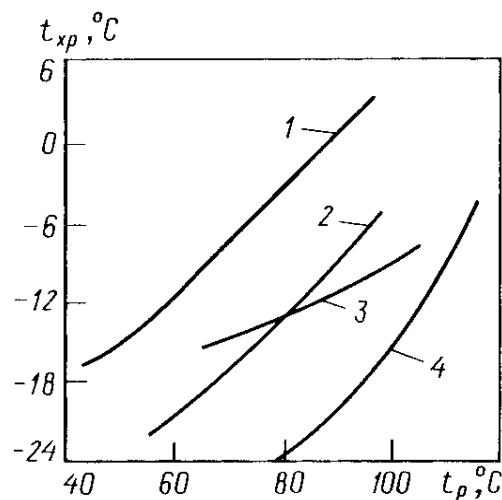
Исследования взаимосвязи между исходной температурой размягчения гудрона, расходом воздуха и продолжительностью окисления показали, что с увеличением температуры размягчения гудрона из нефти одной и той же природы удельный расход воздуха и продолжительность процесса окисления снижаются. Для гудронов из высокопарафиновых нефтей эти показатели выше, чем для гудронов из малопарафиновых высокосмолистых нефтей.

Ввиду низкого содержания асфальтенов в сырье при относительно высоком содержании смол и ароматических соединений, хорошо растворяющих асфальтены, гудроны прямой перегонки и асфальт пропановой деасфальтизации гудрона западносибирской нефти отличаются низкой вязкостью (температура размягчения гудрона 18–22, асфальта деасфальтизации 34–36 °С против 37–39 и 50–56 °С соответствующих продуктов ромашкинской нефти).

Гудроны из западносибирских нефтей обладают небольшими значениями

Рис. 20. Зависимость температуры хрупкости  $t_{xp}$  от температуры размягчения  $t_p$  битумов, окисленных при 300 °С:

1 – остаток из ромашкинской нефти с  $t_p = 44$  °С; 2 – то же, вязкостью 20 Е при 100 °С; 3 – остаток из нагилентилекой нефти с 44 °С; 4 – то же, вязкостью 20 Е при 100 °С



вязкости (равными 20–42 с при 80 °С), плотности (950–1000 кг/м<sup>3</sup>) и коксуемости (11–13%). По сравнению с гудроном из туймазинской нефти индекс вязкости соответствующих групп соединений выше, а содержание асфальтенов в 1,5–2 раза ниже. В связи с этим для повышения содержания асфальтенов к гудрону обычно добавляют асфальты деасфальтизации остатков этих же западносибирских нефтей и смесь окисляют до получения вязких битумов. Обычно смесь состоит из 20–50% (масс.) гудрона и 80–50% (масс.) асфальта деасфальтизации первой ступени. Добавка в сырье асфальта деасфальтизации и углубление окисления резко увеличивают отложение карбенов и карбоидов, особенно в трубчатых змеевиках и испарителях трубчатых реакторов. Окисление остатков западносибирских нефтей ведут в более жестких условиях, чем остатков татарских и башкирских: температура процесса 270 °С против 240–250 °С, удельный расход воздуха 100–150 м<sup>3</sup>/т против 40–70 м<sup>3</sup>/т при получении дорожного битума марки БНД-60/90.

Окислением различных остатков смеси западносибирских нефтей в реакторе колонного типа можно получить битумы следующих марок. Окислением гудрона вязкостью при 80 °С, равной 20–40, можно получить битумы БНД-200/300, БНД-130/200, БНД-90/130, БНД-60/90, БНД-40/60, БНИ-IV-3, БНИ-IV и БНИ-V. Окислением гудрона с асфальтом деасфальтизации [30–50% (масс.) асфальта] – марки БНД-130/200, БНД-90/130, БНД-60/90, БНД-40/60, БН-70/30 и БН-90/10. Окислением смеси асфальта деасфальтизации ( $t_p$  до 100 °С) с разжижением гудроном – марки БНД-200/300, БНД-130/200, БНД-90/130, БНД-60/90 и БНД-40/60. Окислением асфальта деасфальтизации и гудрона с температурой размягчения 34–36 °С – марки БНД-90/130, БНД-60/90, БНД-40/60, БН-90/10. Окислением облегченного гудрона или смеси ходового гудрона с тяжелым вакуумным погоном с ГЗК – марки БНК-45/180 и БНК-90/10.

Дорожные битумы из остатков западносибирских нефтей по сравнению с битумами из татарских и башкирских нефтей имеют на 5–10 °С ниже температуру хрупкости и на столько же шире интервал пластичности, выше растяжимость при 25 °С, лучшие адгезионные свойства. Содержание в них большего количества бензольных смол (до 32%) и ароматических углеводородов увеличивает степень дисперсности битумов, которая составляет 2,03 против 1,42 для аналогичных битумов из ромашкинской нефти. В смолах наряду с высокомолекулярными соединениями содержится основная часть поверхностно-активных компонентов. По коллоидной структуре и групповому химическому составу дорожные битумы из западносибирских нефтей можно отнести к третьему типу (по классификации А. С. Колбановской).

Глубокоокисленные битумы из гудронов смеси западносибирских нефтей и смеси татарских нефтей с почти одинаковым компонентным составом существенно отличаются друг от друга по свойствам, что объясняется влиянием структуры компонентов, главным образом асфальтенов, содержание которых достигает 25–35% (масс.).

На примере окисленных битумов из арланской нефти показано, что, несмотря на большой выход битумов, не всегда можно получить

окисленные битумы с высокими тепло- и морозостойкими свойствами из высокосмолистых и малопарафиновых нефтей. Для получения тепло- и морозостойких дорожных битумов с государственным Знаком качества из тяжелой ульяновской нефти Зимницкого месторождения необходимо в качестве сырья для окисления использовать остатки выше 300 °С (полумазут). Первостепенное значение здесь имеет групповой химический состав исходного сырья для окисления: содержание парафино-нафтеновых соединений, масел, асфальтенов и их природа. В связи с этим классификация нефтей БашНИИ НП по их пригодности для производства битумов требует уточнения, и, видимо, она более справедлива для получения окисленных битумов.

Высокоплавкие битумы с температурой размягчения выше 125 °С могут быть хрупкими [пенетрация при 25 °С (0-10)·0,1 мм], пластичными [то же, (11-20)·0,1 мм] и высокопластичными [то же, выше 20·0,1 мм]. Различие их товарных показателей определяется свойствами и составом структурообразующих компонентов.

Битумы одинаковой температуры размягчения, полученные окислением гудрона, обладают большей пенетрацией при 25 °С, меньшими температурой хрупкости, растяжимостью при 25 °С и когезией по сравнению с битумами, полученными окислением асфальта деасфальтизации из той же нефти. Это объясняется меньшим содержанием насыщенных соединений и твердых парафинов в битумах из асфальтов деасфальтизации, в результате чего они обладают большей степенью дисперсности.

Были исследованы состав и свойства битумов, полученных окислением при 250 °С на опытно-промышленной установке колонного типа непрерывного действия гудрона, асфальта деасфальтизации второй ступени и их смеси в соотношении (1 : 1) из смеси западносибирских нефтей. Характеристика гудрона (I) и асфальта (II) следующая:

	I*	II
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	982,2	1016
Вязкость условная при 80 °С, с	15	60
Температура, °С:		
размягчения		38,5
вспышки		285
Содержание, % (масс.):		
серы	2,3	—
парафино-нафтеновых	16,8	7,4
моноциклических ароматических	16,8	10,1
бициклических ароматических	27,0	20,3
полициклических ароматических	7,8	7,2
смол	27,3	46,7
асфальтенов	4,6	8,3
твердых парафинов	3,5	1,7

\* Температура начала кипения 398 °С, до 500 °С выкипает 18% (об.), до 550 °С 37% (об.).

Свойства и состав битумов, полученных окислением гудрона из смеси западносибирских нефтей (образцы 1 и 4), асфальта деасфальтизации второй ступени (образцы 3 и 6) и их смеси (образцы 2 и 5) приведены в табл. 8.



Таблица 8. Свойства и состав битумов, полученных окислением различного сырья

Показатель	Номер образца					
	1	2	3	4	5	6
Температура, °С:						
размягчения	70	73	72	91	91	97
хрупкости (по Фраасу)	-30	-15	-8	-20	-8	+1
Пенетрация при 25 °С, 0,1 мм	63	34	21	30	18	9
Растяжимость при 25 °С, см	4,5	8	18	3	4,6	4,8
Интервал пластичности	10,0	8,8	8,0	11,1	9,9	9,6
Когезионная прочность при 20 °С, МПа				4,32	4,92	8,64
Групповой химический состав, % (масс.):						
парафино-нафтеновые	16,7	12,2	5,4	15,8	11,4	5,2
моноциклические ароматические	12,3	9,8	8,2	7,4	8,4	8,4
бициклические ароматические	19,2	24,4	18,8	17,4	15,2	18,5
полициклические ароматические смолы	23,7	25,0	33,2	21,8	24,6	29,3
асфальтены	28,1	28,6	30,6	34,6	35,0	38,6
Молекулярная масса:						
битумов	811	855		899	914	1055
асфальтенов	1780	1845		2300	2320	2681

Меньшие значения пенетрации, интервала пластичности и большие значения растяжимости, температуры хрупкости и когезия битумов, полученных окислением асфальта деасфальтизации, объясняются меньшим содержанием парафино-нафтенных соединений и большим смол и асфальтенов. Битумы и асфальтены, полученные окислением асфальтов деасфальтизации, имеют несколько большую молекулярную массу.

Были исследованы особенности производства битумов при использовании тяжелых нефтей из локальных скважин, в частности тяжелые нефти Ульяновского и Оренбургского месторождений и остатки этих нефтей выше 280, 300, 350 и 400 °С (остаточных битумов, удовлетворяющих техническим требованиям ГОСТ 22245-76 на дорожные битумы, получить не удалось). Остаток выше 400 °С зимницкой нефти (Ульяновская область) обладает высокой температурой хрупкости (-5 °С) и низкой пенетрацией при 25 °С (28·0,1 мм) при температуре размягчения 49,5 °С и не может быть сырьем для получения окисленных товарных битумов.

Исследования физико-химических свойств битумов показывают, что с утяжелением остатка после отгона светлых продуктов повышается его плотность, температура размягчения, вспышки и хрупкости, уменьшается выход остатка, содержание парафино-нафтенных соединений, масел, а содержание смол и асфальтенов повышается. В результате окисления остатков выше 200, 300 и 350 °С были получены окисленные битумы, удовлетворяющие техническим требованиям ГОСТ 22245-76. Выход битумов при отгоне до 300 °С составил около 80% (масс.). При выборе температуры окисления верхний предел должен быть несколько

ниже температуры вспышки остатков для обеспечения безопасности работы.

Для переработки тяжелых нефтей с максимальным выходом вязких дорожных битумов более 80% (масс.) можно рекомендовать следующую технологическую схему. Нефть после обезвоживания и обессоливания нагревается в теплообменниках за счет тепла битумов, затем в печи и поступает в эвапорационную часть ректификационной колонны. С верха колонны отбирают фракцию, выкипающую до 200 °С (компонент бензина), в виде бокового отбора отбирают фракцию 200–280 или 200–350 °С, которую используют как компонент дизельного топлива. Нижний продукт колонны – остаток выше 280 °С или 300, 350 °С направляют на битумную окислительную колонну, где и получают битумы различных марок.

В зависимости от глубины отбора светлых нефтепродуктов и глубины окисления остатков тяжелых нефтей меняется агрегативная устойчивость битумов, что определяется по фактору устойчивости (стандартная методика). Повышение глубины отбора способствует понижению фактора устойчивости окисленного битума. Это связано с удалением при углублении отбора тяжелой ароматизованной дисперсной части среды – смол и полициклических ароматических соединений, что приводит к снижению растворяющей способности дисперсионной среды. При углублении окисления остатков снижается агрегативная устойчивость. Это объясняется увеличением количества дисперсной фазы – асфальтенов и уменьшением количества смол, способствующих дисперсии фазы путем создания сольватной оболочки. Фактор устойчивости находится в пределах 0,70–0,93. Необходимо, чтобы качество остатка выше 350 °С, используемого в качестве сырья для битумной установки, сохранялось постоянным.

Для стабилизации качества фракции, выкипающей до 350 °С и используемой как компонент дизельного топлива, на перетоке из основной в отпарную колонну (секцию) осуществляется автоматический контроль и регулирование перетока путем стабилизации расхода водяного пара в низ отпарной колонны. Для достижения максимального выхода битума – более 80% (масс.) на сырье, а также для стабилизации свойств получаемых битумов предусматриваются стабилизация расхода водяного пара в низ основной ректификационной колонны и автоматическая корректировка с помощью анализатора температуры вспышки остатка в потоке (температура вспышки остатка характеризует унос легких фракций в остатке).

Если температура вспышки остатка понизится, что отрицательно скажется на качестве битума, автоматически увеличивается подача водяного пара и наоборот.

Для получения высокоплавких хрупких битумов рекомендуется использовать тяжелые асфальтосмолистые остатки нефтей. Окисление их следует проводить при высоких температурах (290–300 °С) в аппарате с длительным временем пребывания сырья в зоне реакции. Для получения высокопластичных высокоплавких битумов сырьем должны служить облегченные прямогонные гудроны. Процесс их окисления проходит при

умеренных температурах (250–270 °С) в аппаратах с малой продолжительностью пребывания сырья в зоне реакции.

Подытоживая вышеизложенное, можно отметить следующее:

1) на свойства окисленных битумов оказывает влияние природа сырья;

2) соответствующим подбором сырья можно получать окисленные битумы различных свойств: с понижением содержания масел в исходном гудроне повышаются растяжимость, температура хрупкости и температура вспышки битумов, снижаются их теплостойкость и интервал пластичности, а также расход воздуха и продолжительность окисления;

3) битумы из асфальта деасфальтизации содержат меньше парафино-нафтеновых соединений и больше смол и асфальтенов, что обуславливает их меньшую пенетрацию, интервал пластичности и большие растяжимость, температуру хрупкости и когезионные свойства по сравнению с битумами той же температуры размягчения, полученными окислением гудрона из той же нефти;

4) действие парафиновых соединений зависит от дисперсной структуры битума, и их содержание в сырье до 3% (масс.) допустимо. Повышение содержания парафиновых соединений в сырье понижает растяжимость битумов, повышает расход воздуха и продолжительность окисления;

5) парафино-нафтеновые соединения в сырье являются разжижителем и пластификатором, улучшающим свойства битума, их присутствие до 10–12% (масс.) желательны;

6) присутствие серы и сернистых соединений в сырье способствует улучшению свойств окисленных битумов.

7) применение облегченных прямогонных гудронов позволяет получать в результате их окисления при 250–270 °С в аппаратах с малой продолжительностью пребывания в зоне реакции высокопластичные битумы.

**Температура процесса.** При окислении сырья до битумов протекает очень много реакций, температурные коэффициенты констант скорости которых различны. Температура неодинаково ускоряет разные процессы, поэтому получают различные по составу и свойствам товарные битумы.

Повышение температуры реакции сопровождается приростом температуры размягчения битума в единицу времени вследствие увеличения скорости реакции и более интенсивного отгона барботируемым воздухом легких фракций. С повышением температуры увеличиваются также константы диффузии и уменьшается поверхностное натяжение, возрастают размеры пузырьков газа вследствие уменьшения вязкости жидкой фазы, преобладают побочные реакции, не способствующие росту температуры размягчения окисленных битумов (происходят преимущественно процессы дегидрирования с образованием высокомолекулярных асфальтенов и более жестких структур). В результате многие битумы, окисленные при высокой температуре, характеризуются низкой пенетрацией. По мере повышения температуры процесса ее влияние на скорость реакции постепенно понижается.

С повышением температуры окисления гудрона расход воздуха на окисление и доля кислорода в окисленном битуме снижаются, что объясняется ростом отношения числа углерод-углеродных связей к сложноэфирным группировкам и повышением эффективности передачи кислорода. Оптимальной является температура 250 °С, при температурах ниже и выше этой вследствие усиления побочных реакций потребление кислорода на образование сложноэфирных групп увеличивается и число межмолекулярных связей на 1 моль прореагировавшего кислорода сравнительно мало. С повышением температуры окисления в битуме в первую очередь снижается количество сложноэфирных групп. Образование асфальтенов может идти в результате как образования сложноэфирных мостиков, так и связей С—С по месту отрыва атомов водорода у двух и более молекул. Это подтверждается реакциями дегидрирования, роль которых прогрессивно возрастает с повышением температуры окисления.

При низких температурах окисления (ниже 230 °С) содержание кислот  $C_6H_5COOH$  в битуме по мере углубления окисления возрастает. При температурах окисления выше 230 °С наблюдается понижение содержания  $C_6H_5COOH$  в битуме по мере углубления окисления (рис. 21). Содержание фенолов в битуме по мере углубления окисления возрастает независимо от температуры окисления. Причем наиболее резкое возрастание наблюдается при более низкой температуре (рис. 22). Повышение температуры окисления от 150 до 250 °С вызывает увеличение коэффициента преломления полициклических ароматических соединений и его уменьшение для гетеросоединений масляной части тугоплавкого битума, а при температуре окисления выше 270 °С асфальтены становятся нерастворимыми в бензоле, когда битумы достигают температуры размягчения выше 120 °С.

С повышением температуры увеличивается также доля кислорода, идущего на образование воды. Так, при 150 °С 18% прореагировавшего

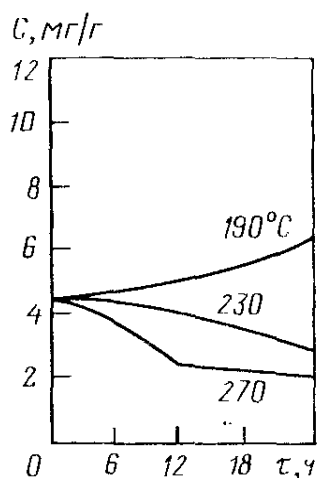


Рис. 21. Зависимость содержания  $C_6H_5COOH$  в битуме  $C$  от продолжительности окисления  $\tau$  сырья при различной температуре

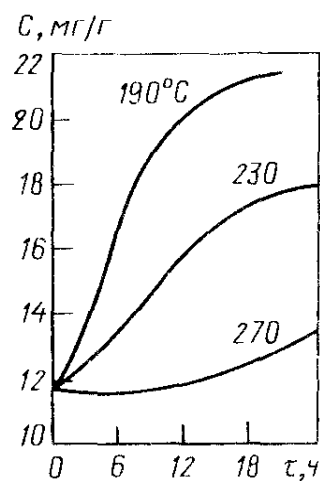


Рис. 22. Зависимость содержания фенолов в битуме  $C$  от продолжительности окисления  $\tau$  сырья при различной температуре

кислорода идет на образование воды, тогда как при 350 °С до 50%. Образование же полярных групп увеличивается с понижением температуры окисления. При температурах ниже 210 °С эффективность передачи кислорода ухудшается, процесс становится экономически нерациональным, время окисления и расход воздуха увеличиваются. Обычно при повышении температуры скорость химических реакций увеличивается. Однако при окислении сырья в битумы зависимости скорости реакции и изменения температуры размягчения битума от температуры неодинаковы.

При изучении влияния температуры окисления на физико-химические свойства битумов было показано, что при температуре окисления выше 200 °С скорость перехода смол в асфальтены превосходит скорость образования смол из масел. При температуре окисления выше 300 °С наблюдается интенсивное образование карбенов и карбоидов, что вызывает повышение температуры хрупкости и понижение пенетрации и растяжимости битумов. Лучшими качествами обладают битумы, получаемые окислением сырья при 240 °С, хотя эксперименты по окислению гудрона из бинагадинской нефти не показали практической разницы в свойствах битумов, полученных окислением при 250 и 350 °С.

Считают, что температура получения окисленных битумов для каждого вида сырья должна быть различной. Исследования по окислению гудрона из бакинских нефтей показали, что наибольшие значения растяжимости и пенетрации при 25 °С имеют место при температуре окисления гудрона 250 °С, а минимальные при 270 °С. Промежуточное положение занимает окисление при 210–250 °С. Таким образом, повышение температуры окисления с 210 до 250 °С увеличивает растяжимость и глубину проникания иглы, а повышение сверх 250 °С снижает их. Следовательно, подбирая температуру окисления гудрона, можно получать битумы оптимальных качеств. Так как дорожные битумы наряду с высокой пенетрацией должны иметь большую растяжимость при 25 °С, окисление гудрона целесообразно вести при температуре 250 °С.

При одной и той же температуре размягчения битума суммарный расход воздуха и продолжительность окисления сырья достигают минимальных значений при температуре 250 °С и максимальных при 210 °С. Повышение температуры размягчения битума в единицу времени возрастает с увеличением температуры окисления, причем это повышение зависит от природы сырья. Чем выше содержание асфальтено-смолистых веществ в нефти, тем больше скорость окисления. Так, окисление при 250 °С остатка нагиленгилской нефти с температурой размягчения 52 °С дает среднее повышение температуры размягчения 3,5 °С/ч, при 300 и 350 °С соответственно 7,5 и 13 °С/ч, тогда как окисление остатка матценской нефти с такой же температурой размягчения дает повышение соответственно 1,5, 4,0 и 10 °С/ч. Для данного сырья с увеличением температуры окисления среднее изменение температуры размягчения повышается.

Повышение температуры окисления от 250 до 300 °С сокращает почти в 2 раза продолжительность окисления остатков ромашкинской и нагиленгилской нефтей (рис. 23). Кривые на рис. 24 иллюстрируют

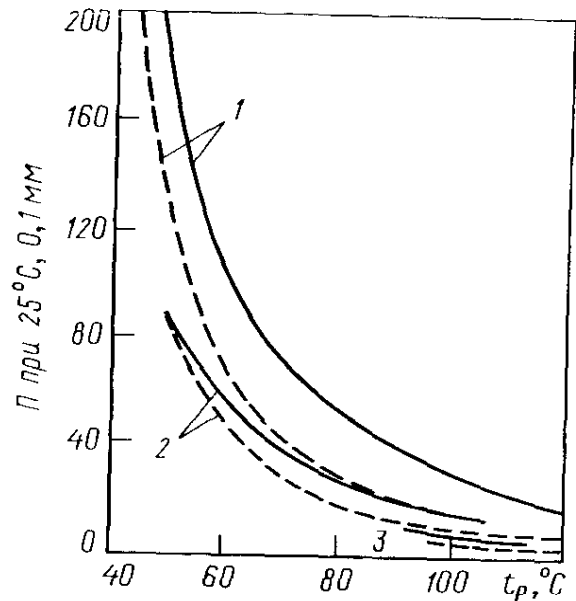
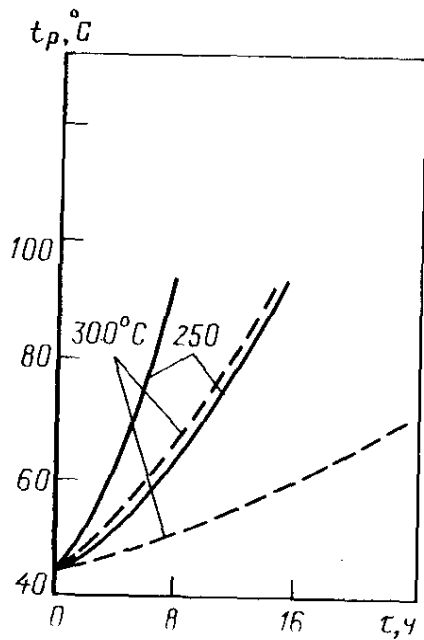


Рис. 23. Зависимость температуры размягчения битумов  $t_p$  от продолжительности окисления  $\tau$  при различной температуре:

гудрон из нагилениелской нефти с  $t_p = 44^\circ\text{C}$ ; гудрон из романикшской нефти с  $t_p = 44^\circ\text{C}$

Рис. 24. Зависимость пенетрации  $P$  при  $25^\circ\text{C}$  от температуры размягчения  $t_p$  и температуры окисления  $t_o$  битумов, полученных из остатков нагилениелской нефти различной вязкости и температуры размягчения:

$t_o = 250^\circ\text{C}$ ;  $t_o = 350^\circ\text{C}$ ; 1 — из остатка атмосферной перегонки вязкостью 20 Е при  $100^\circ\text{C}$ ; 2 — из остатка вакуумной перегонки с  $t_p = 50^\circ\text{C}$ ; 3 — то же, с  $t_p = 89^\circ\text{C}$

понижение пенетрации битумов при  $25^\circ\text{C}$  с повышением температуры окисления остатков нагилениелской нефти от  $250$  до  $350^\circ\text{C}$  при прочих равных условиях. Обращает на себя внимание резкое понижение пенетрации с повышением температуры окисления для сырья с меньшими вязкостью или температурой размягчения. Температура хрупкости битума (по Фраусу) повышается по мере увеличения температуры и глубины окисления сырья. Примером тому могут служить кривые, представленные на рис. 25.

Повышение температуры окисления смеси асфальта деасфальтизации гудрона и экстрактов селективной очистки фенолом фракций  $400-450^\circ\text{C}$  или  $450-490^\circ\text{C}$  на  $20^\circ\text{C}$  (от  $230$  до  $250^\circ\text{C}$ ) долиподбийской нефти сокращает почти в 1,5 раза время окисления. Скорость окисления высокопарафинового мангышлакского гудрона (остаток  $> 500^\circ\text{C}$  из смеси 50% узеньской и 50% жетыбайской нефтей) возрастает в 5,9 раза с повышением температуры от  $180$  до  $300^\circ\text{C}$ . При таких же условиях скорость окисления гудрона прорваэмбенской нефти,

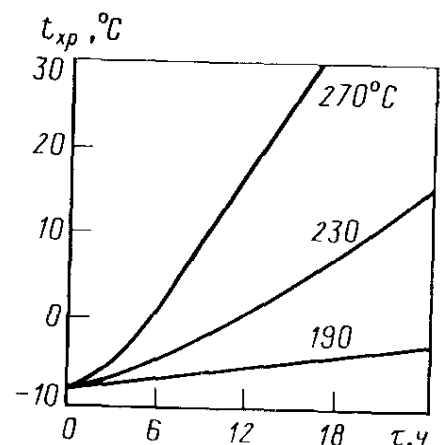


Рис. 25. Зависимость температуры хрупкости битумов  $t_{xp}$  от продолжительности окисления  $\tau$  сырья при различной температуре окисления

содержащего больше полициклических ароматических соединений, возрастает в 9 раз, а остатков термического крекинга мазута эмбенских нефтей – в 3,4 раза.

Таким образом, подтверждается положение, что меньшей склонностью к окислению обладают парафиновые соединения. Оптимальной температурой процесса с учетом качества получаемых битумов и эффективности процесса является 240 °С. Повышение температуры от оптимальной до 270 °С незначительно повышает эффективность процесса, понижение же от 240 до 210 °С снижает почти в 2 раза.

Исследование окисления одного и того же сырья – гудрона с температурой размягчения 38 °С в битумы на окислительной колонне показало следующее влияние условий окисления на свойства битумов. Влияние температуры окисления на качество битумов при постоянном расходе воздуха 3,52 л/(мин·кг) и избыточном давлении в реакторе 0,01 МПа иллюстрируется зависимостями, представленными на рис. 26. Как видно, с повышением температуры от 176 до 288 °С продолжительность окисления сырья до битума с температурой размягчения 60 °С уменьшается более чем в 6 раз. Для битумов с одной и той же температурой размягчения пенетрация уменьшается, для битумов с одинаковой пенетрацией температура размягчения понижается с повышением температуры окисления сырья. Следовательно, теплостойкость окисленных битумов ухудшается с повышением температуры процесса окисления.

Для получения хрупких высокоплавких битумов процесс ведут при высокой температуре (290–300 °С), пластичных высокоплавких при сравнительно низкой температуре (250–270 °С). Хрупкие битумы получены окислением тяжелого гудрона с условной вязкостью при 80 °С 135 с в кубе-окислителе периодического действия при 290 °С, их характеристика такова:

$t_p, ^\circ\text{C}$	80	90	100	120
$P_{25}, 0,1 \text{ мм}$	12	9	8	5
Растяжимость при 25 °С, см	4,0	3,2	2,7	0,3
$t_{хр}, ^\circ\text{C}$	9	15	25	30

Пластичные битумы получены окислением легкого гудрона с условной вязкостью при 80 °С 35 с в трубчатом реакторе при 230 °С.

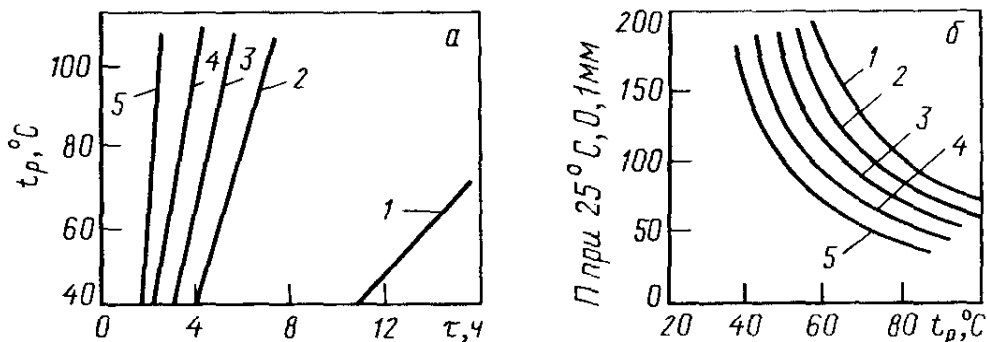


Рис. 26. Зависимость температуры размягчения  $t_p$  битума от продолжительности окисления  $\tau$  (а) и пенетрации  $P$  от  $t_p$  (б) при различной температуре процесса:

1 – 176 °С; 2 – 204 °С; 3 – 232 °С; 4 – 260 °С; 5 – 288 °С

На основании изложенного можно сделать следующие выводы.

1. С повышением температуры процесса возрастает скорость дегидрирования молекул сырья и увеличивается доля кислорода, участвующего в образовании воды, понижается содержание кислорода и сложноэфирных групп, слабых кислот и фенолов в окисленном битуме, увеличивается коэффициент преломления полициклических ароматических соединений в битуме. С повышением температуры выше 250 °С температура размягчения и температура хрупкости битума повышаются, а пенетрация, растяжимость, теплоустойчивость и интервал пластичности окисленных битумов понижаются.

2. По мере повышения температуры процесса ее влияние на скорость реакций окисления сырья в битумы несколько уменьшается.

3. С повышением температуры процесса продолжительность окисления и суммарный расход воздуха снижаются, причем при температуре выше 270 °С степень использования кислорода воздуха понижается, возрастает скорость реакции крекинга, а при температуре выше 300 °С усиливается образование карбенов, снижается погодостойкость битумов.

4. В зависимости от природы сырья и требуемых свойств битумов следует подбирать соответствующую температуру окисления; для большинства видов сырья с учетом экономической целесообразности она близка к 250 °С.

**Расход воздуха.** Расход воздуха, степень его диспергирования и распределения по сечению окислительной колонны существенно влияют на интенсивность процесса и свойства битумов. Увеличение расхода воздуха до определенного предела (1,4 м<sup>3</sup>/мин) при прочих равных условиях ведет к пропорциональному повышению скорости окисления; последняя определяется температурой процесса, конструкцией окислительной колонны и природой исходного сырья.

Влияние расхода воздуха и продолжительности окисления на качество битума окончательно не выявлено. Некоторые авторы считают, что битумы, полученные при низкой температуре и большом расходе воздуха, обладают высокой термостабильностью. Однако установлено, что битумы, окисленные в короткий промежуток времени, имеют более высокую пенетрацию, чем битумы той же температуры размягчения, окисленные при небольшой скорости подачи воздуха и при большей

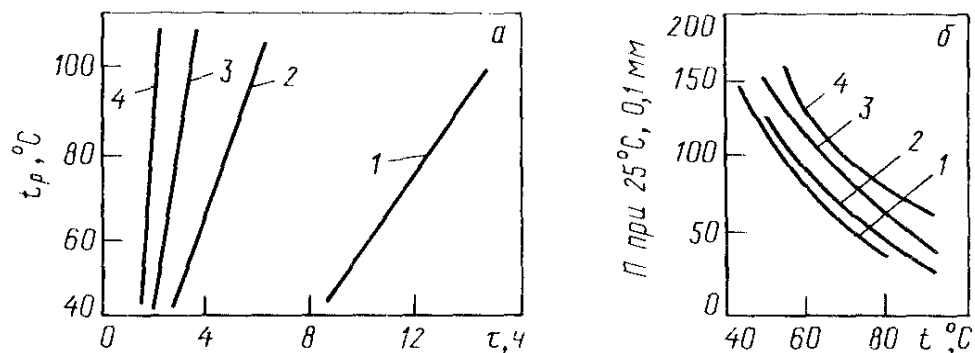


Рис. 27. Зависимость температуры размягчения  $t_p$  битумов от продолжительности окисления  $\tau$  (а) и пенетрации  $\Pi$  от  $t_p$  при различном расходе воздуха (б):

1 - 1,76 л/(мин·кг); 2 - 3,52 л/(мин·кг); 3 - 10,5 л/(мин·кг); 4 - 21,12 л/(мин·кг)



Рис. 28. Зависимость удельного расхода воздуха  $q_v$  от температуры размягчения битумов  $t_p$ , получаемых из гудронов различных нефтей:

1 каражанбасской,  $ВУ_{80} = 23$  с; 2 то же,  $ВУ_{80} = 51$  с; 3 смесь гудрона романкинской нефти с вакуумным погоном (30%),  $ВУ_{80} = 9$  с; 4 западносибирской,  $ВУ_{80} = 17$  с; 5 арланской,  $ВУ_{80} = 30$  с; 6 смеси романкинской и самолгорской,  $ВУ_{80} = 79$  с; 7 романкинской,  $ВУ_{80} = 45$  с; 8 смеси усинской и пашинской,  $ВУ_{80} = 106$  с

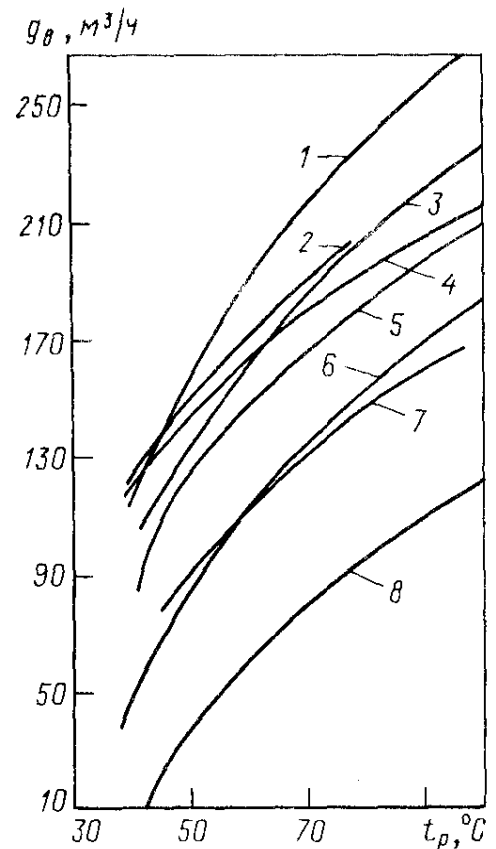
продолжительности окисления. Это можно объяснить образованием в первом случае более низкомолекулярных полярных асфальтенов. При большой продолжительности окисления и длительном воздействии высокой температуры отщепляются молекулы диоксида углерода и протекает преобразование битумов в асфальтены.

Влияние расхода воздуха на продолжительность окисления гудрона в окислительной колонне и на качество окисленных битумов при постоянной температуре окисления  $232^\circ\text{C}$  и избыточном давлении  $0,01$  МПа показано на рис. 27. С повышением расхода сжатого воздуха на окисление сырья с  $1,76$  до  $3,52$  л/(мин · кг) продолжительность окисления сокращается в 2,5 раза. Дальнейшее повышение расхода воздуха малоэффективно: повышение расхода воздуха от  $3,52$  до  $21,12$  л/(мин · кг), т. е. в 6 раз, снижает продолжительность окисления только в 2 раза. Теплостойкость окисленных битумов с повышением расхода воздуха улучшается.

На рис. 28 приведена зависимость удельного расхода воздуха от температуры размягчения битумов, полученных окислением гудронов различных нефтей, для установок непрерывного окисления сырья в реакторах колонного и змеевикового типов. Видно, что с увеличением вязкости исходного гудрона из одной и той же нефти и понижением температуры размягчения битумов норма расхода воздуха понижается. Она также зависит от группового химического состава окисляемого сырья.

Таким образом, при небольшой скорости подачи сжатого воздуха и при более продолжительном времени окисления окисленный битум обладает низкой пенетрацией, поэтому для получения битума с повышенными пенетрацией и теплостойкостью целесообразно увеличивать скорость подачи сжатого воздуха.

С повышением расхода воздуха на 1 г сырья до определенного значения ( $1,4$  м<sup>3</sup>/мин) эффективность процесса повышается, затем при дальнейшем увеличении ухудшается степень использования кислорода воздуха и снижается эффективность; теплостойкость окисленных битумов при этом повышается.



**Давление.** Повышение давления в зоне реакции способствует интенсификации процесса окисления и улучшению качества окисленных битумов. На рис. 29 показано влияние давления в реакторе колонного типа на продолжительность процесса окисления и соотношение пенетрации и температуры размягчения окисленных битумов при постоянной температуре окисления 232 °С и подаче воздуха 3,52 л/(мин · кг). Как видно, с повышением давления в зоне реакции продолжительность окисления сырья до одной и той же температуры размягчения битума сокращается, что объясняется главным образом улучшением диффузии кислорода в жидкую фазу.

Некоторые исследователи отмечают, что повышение давления отрицательно сказывается на качестве битума вследствие неизбежных побочных реакций в паровой фазе. Однако опыт работы битумного реактора змеевикового типа под давлением показал, что качество окисленных битумов с повышением давления в реакторе несколько улучшается благодаря конденсации части масляных паров из газовой фазы; повышается пенетрация при одинаковой температуре размягчения или повышается температура размягчения при одинаковой пенетрации, улучшается теплостойкость битумов.

Исследования на непрерывно действующей опытно-промышленной установке колонного типа показали, что с повышением избыточного давления от 0,1 до 0,3 МПа при окислении одного и того же сырья – гудрона из смеси татарских нефтей ( $t_p = 38$  °С) при одинаковых прочих условиях (температура окисления 250 °С, продолжительность 2 ч, удельный расход воздуха в пересчете на нормальные условия 1 л/см<sup>3</sup>) температура размягчения битума повышается на 10 °С (от 55 до 65 °С). Сравнение свойств битумов одинаковой температуры размягчения, равной 65 °С, показало, что с повышением избыточного давления от 0,1 до 0,3 МПа при прочих равных условиях увеличиваются пенетрация при 25 °С на 11 · 0,1 мм, при 0 °С (0,2 Н, 60 с) – на 16 · 0,1 мм, интервал пластичности – на 7 °С и понижаются температура хрупкости на 6 °С и растяжимость на 5 см; несколько понижается когезионная прочность. Снижение содержания масел в сырье и повышение его температуры размягчения позволяет повысить растяжимость битумов, окисленных при высоком давлении, с сохранением достаточно высокими пенетрацией и интервала пластичности и низкой температуры хрупкости. Это позво-

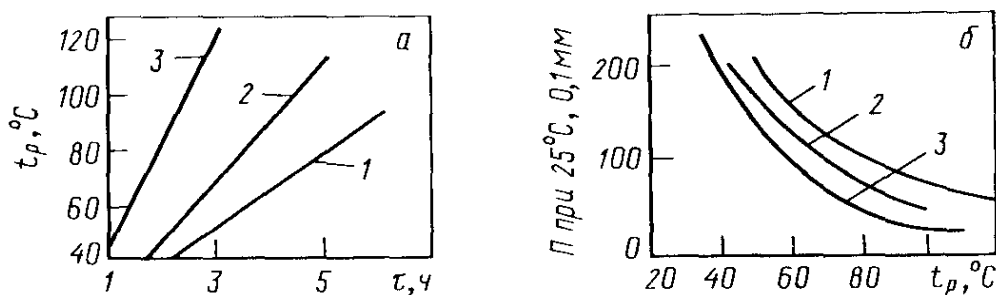


Рис. 29. Зависимость температуры размягчения битумов  $t_p$  от продолжительности окисления  $\tau$  (а) и пенетрации  $P$  от  $t_p$  при различном давлении:

1 0,01 МПа; 2 0,24 МПа; 3 0,48 МПа

ляет повысить выход масляных фракций на перерабатываемую нефть и еще больше снизить продолжительность окисления сырья в битумы.

Из изложенного выше можно сделать следующие выводы:

1) с повышением давления в зоне реакции улучшается диффузия кислорода в жидкую фазу, сокращается продолжительность окисления и в результате конденсации части масляных паров из газовой фазы улучшаются тепло- и морозостойкость и увеличивается интервал пластичности окисленных битумов;

2) соответствующим подбором давления в системе можно регулировать состав и свойства получаемых битумов;

3) дорожные битумы в реакторе колонного типа нецелесообразно получать при давлении выше 0,4 МПа вследствие резкого понижения растяжимости битумов;

4) окисление под давлением позволяет использовать сырье с малым содержанием масел и получать при этом битумы, обладающие достаточно высокими растяжимостью, пенетрацией и интервалом пластичности. В результате использования такого сырья достигается больший выход масляных фракций на перерабатываемую нефть, сокращается продолжительность окисления.

\* \* \*

Интенсивность окисления сырья до битумов на непрерывной установке колонного типа повышается с увеличением температуры, расхода воздуха и давления в реакторе. Наилучшей теплостойкостью обладают битумы, полученные непрерывным окислением сырья при низкой температуре 176 °С, умеренном расходе воздуха 1,76 л/(мин·кг) и повышенном давлении - до 0,48 МПа. Выявленная закономерность взаимосвязи параметров процесса непрерывного получения дорожных битумов в окислительной колонне несколько отличается от таковых для процесса, осуществляемого в промышленном кубе-окислителе периодического действия.

Применение подогретого до 313-482 °С сжатого воздуха повышает скорость окисления, особенно при получении высокоплавких битумов, не оказывая существенного влияния на их качество. Увеличение высоты столба жидкости в реакторе значительно повышает температуру размягчения битума, не меняя соотношения между температурой размягчения и пенетрацией, что подтверждает преимущество вертикальных окислительных колонн. Увеличение уровня жидкой фазы повышает эффективность процесса потому, что длина пути газовых пузырьков увеличивается. Однако для аппаратов такого типа имеется некоторый предел заполнения жидкой фазой, свыше которого эффективность процесса уже не меняется. Этот предел следует находить экспериментально. Так, в окислительной колонне непрерывного действия уровень жидкой фазы должен быть не менее 10 м. Для аппаратов с хорошим перемешиванием и турбулентным потоком и при относительно небольшой высоте уровня кислород используется полностью. Поэтому повышение уровня жидкости в таких аппаратах неэффективно.

Применение рециркуляции окисленного продукта благодаря лучшему смещению окисленного продукта с сырьем и массообмену несколько

улучшает свойства битумов. Как показали исследования на опытно-промышленной установке колонного типа непрерывного действия, для строительных битумов одинаковой температуры размягчения из смеси татарских нефтей применение рециркуляции позволяет повысить пенетрацию при 25 °С на  $(2-8) \cdot 0,1$  мм, понизить температуру хрупкости и повысить интервал пластичности на 1-2 °С. Улучшение свойств битумов наступает при коэффициенте рециркуляции, равном 1. При дальнейшем его повышении свойства битумов почти не изменяются. Поэтому целесообразно коэффициент рециркуляции для реакторов колонного типа поддерживать не выше 1. Исследования на трубчатом реакторе показали, что изменение коэффициента рециркуляции от 0 до 19 (0, 5, 10, 15 и 19) практически не изменяет свойства битумов. Битумы одинаковой температуры размягчения при указанных коэффициентах рециркуляции имеют одинаковые показатели пенетрации и растяжимости при 25 °С.

### ГИДРОДИНАМИКА ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ В РЕАКТОРЕ

Гидродинамика барботажного процесса в реакторе изучает влияние формы, геометрических размеров самого реактора и отдельных его конструкций на скорости движения фаз, распределение этих скоростей в реакторе, на перемешивание, оценивает величину поверхности контакта фаз и т. д. Устанавливается также связь гидродинамических параметров с физическими и расходными параметрами исследуемых сред.

При истечении газа в жидкость из одиночного отверстия образуется пузырек, движение которого возможно в трех различных режимах: квазистатическом, когда частота образования  $f \rightarrow 0$ , цепном – при  $f < 20 \text{ с}^{-1}$  и струйном – при  $f > 20 \text{ с}^{-1}$ . Механизм образования пузырька легче всего проследить при квазистатическом режиме. Для этого случая существует следующее уравнение равновесия сил  $P_{\text{п}}$ , действующих на пузырек:

$$P_{\text{п}} = P_{\text{в}} + P_{\text{г}} + P_{\text{с}},$$

где  $P_{\text{в}}$  – давление над поверхностью жидкости;  $P_{\text{г}}$  – гидростатическое давление столба жидкости;  $P_{\text{с}}$  – давление, обусловленное действием сил поверхностного натяжения.

На образующийся при небольшой скорости истечения газа в жидкость пузырек действует в момент отрыва подъемная (выталкивающая) сила  $P_{\text{выт}}$ , конвективные токи жидкости  $P_{\text{конв}}$ , стремящиеся оторвать пузырек от кромки сопла, и сила, прижимающая пузырек к соплу  $P_{\text{с}}$ , обусловленная поверхностным натяжением на границе раздела фаз.

Окисление сырья в битумы представляет собой процесс, который включает следующие стадии:

- диффузия кислорода из фазы 1 – воздуха к поверхности раздела фаз;
- диффузия кислорода от границы раздела фаз в материал фазы 2 – жидкой фазы (сырье, битум);
- химическая реакция в фазе 2 – взаимодействие кислорода с молекулами окисляемого сырья и битума;
- диффузия углеводородов и продуктов реакции в фазе 2 (в сырье, битуме) в соответствии с градиентами их концентраций;

удаление углеводородов и газообразных продуктов реакции из зоны реакции.

Скорость реакции определяет процесс диффузии кислорода от границы раздела фаз в жидкость. Однако диффузия углеводородов и продуктов реакции в фазе 2 оказывает большее влияние на процесс окисления. Значительное снижение продолжительности окисления и содержания кислорода в газообразных продуктах окисления возможно при появлении «свежей» поверхности фазы 2 (сырья, битума) с достаточным содержанием реакционноспособных углеводородов, например би- и полициклических ароматических соединений. Измельчением пузырьков можно увеличить скорость диффузии кислорода: чем выше удельная поверхность, тем лучше распределяется воздух и быстрее уменьшается объем, а также парциальное давление кислорода. Однако с повышением степени измельчения пузырьков при помощи мешалки затраты энергии резко возрастают. При распределении воздуха соплами необходимая энергия для измельчения пузырьков сообщается в виде давления. Для повышения степени измельчения необходимо увеличить давление сжатого воздуха. Размеры пузырьков и их удельная поверхность изменяются в течение существования пузырьков вследствие разогрева, изменения статического давления, обратной диффузии, коагуляции.

Длительность процесса окисления зависит от произведения расхода воздуха на удельную поверхность контакта. Для уменьшения времени окисления удельную поверхность целесообразно увеличить. Повышать расход воздуха экономически целесообразно до момента чрезмерного увеличения размера пузырьков при достаточно высокой удельной поверхности контакта фаз.

Маточники, применяемые в промышленности, представляют собой перфорированные трубы с ответвлениями или без них. Диаметр перфорации колеблется от 4 до 18 мм. Отверстия обычно расположены под углом 60° вниз от горизонтали. Применение маточника в виде одной перфорированной трубы приводит к неравномерному распределению воздуха по сечению реактора, образованию застойных зон, плохому диспергированию воздуха в сырье. При использовании разветвленного маточника лучше диспергируется и равномернее распределяется воздух по сечению реактора, но такой маточник обладает большим гидравлическим сопротивлением, так как отверстия в трубах работают в разных условиях.

В целях интенсификации процесса окисления и улучшения степени использования кислорода воздуха ведутся исследования по совершенствованию конструкции маточника. Например, Л. М. Сиротиним и др. был разработан вращающийся маточник. Он представляет собой эллипсоидный в сечении коллектор, равный по длине 0,8 диаметра окислительного куба и имеющий сопла по обе стороны от оси. Суммарное сечение отверстий сопел равно сечению воздухопровода. При рабочем давлении воздуха 0,15 МПа частота вращения маточника 32 об/мин. Принцип работы вращающегося маточника заключается в том, что при выходе воздуха из сопел под действием реактивной силы

создается крутящий момент, вращающий маточник в сторону, противоположную направлению выходящего воздуха. При вращении маточника выходящий воздух распространяется равномерно по всему сечению куба, происходит интенсивное перемешивание в зоне наибольшего окисления сырья. Применение вращающегося маточника позволяет несколько сократить время окисления и снизить содержание свободного кислорода в газообразных продуктах окисления. Видимо, для получения хорошего эффекта необходимо увеличить частоту вращения маточника, для чего нужно повысить давление сжатого воздуха, а это связано с увеличением энергетических затрат. При большом объеме реактора применение вращающегося маточника не ликвидирует образования застойных зон.

Для равномерного распределения газа по всему объему, увеличения дисперсности газа (воздуха), а также удельной поверхности и поверхности контакта фаз и, как следствие, возрастания скорости окисления сырья в битумы предложено применение пористых газораспределителей на основе металлокерамических труб. Была проведена опытно-промышленная проверка работоспособности металлокерамического маточника на кубе-окислителе периодического действия (Херсонский НПЗ). Гудрон с условной вязкостью при 80 °С 20–22 с окисляли до температуры размягчения 70 °С в течение 8 ч при расходе воздуха 250 м<sup>3</sup>/ч, тогда как в кубе-окислителе с вращающимся маточником этот же процесс продолжается 22–24 ч при расходе воздуха 400 м<sup>3</sup>/ч. Применение металлокерамических материалов, особенно на основе титана, дает невысокую скорость отложения кокса (однако данные по длительности эксплуатации таких газораспределителей отсутствуют).

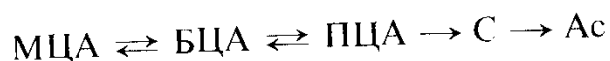
## КИНЕТИКА ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ

Кинетика и математическое описание реакций окисления сырья в битумы имеет большое техническое значение для расчета и оптимизации процесса. Однако исследования в этой области крайне недостаточны и основные трудности математического описания процесса обусловлены следующими факторами. Во время окисления происходят изменения поверхности контакта газ–жидкость, идут процессы перегонки, уменьшается статическое давление и повышается температура. В результате поглощения кислорода из газовой фазы происходит непрерывное уменьшение его концентрации, и, как следствие, уменьшается парциальное давление кислорода. Жидкая фаза насыщается химически инертным азотом, коэффициент диффузии газа в жидкость в процессе окисления меняется с изменением вязкости продуктов реакции.

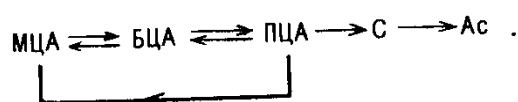
Понятие о скорости реакции окисления сырья в битумы многие авторы рассматривают по-разному. Обычно исследуют повышение температуры размягчения продукта, понижение пенетрации при 25 °С, увеличение содержания асфальтенов или повышение вязкости продукта в единицу времени. Наиболее удобным является определение температуры размягчения, проводимое обычно для контроля качества готового продукта. Однако в процессе окисления образуются промежуточные про-

дукты, и суждение о ходе процесса по свойствам конечного продукта не отразит истинную картину. За ходом процесса можно следить и по изменению вязкости продукта и по количеству отгона.

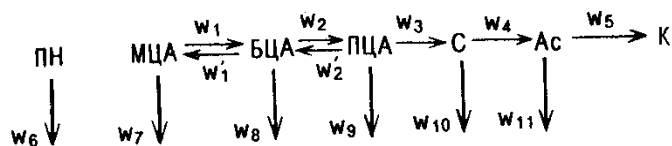
Автором была разработана схема и дано математическое описание, которые можно использовать для процессов получения окисленных битумов. Используя группировку компонентов реагирующей смеси по химическим признакам, можно выделить парафино-нафтеновые (ПН), ароматические моноциклические (МЦА), бициклические (БЦА) и полициклические (ПЦА) соединения, смолы (С), асфальтены (Ас) и карбены (К). При окислении гудрона возможен переход одних соединений в другие или их окисление с дегидрогенизацией и образованием газообразных соединений. Н. И. Черножуков и С. Э. Крейн, С. Р. Сергиенко и сотр. приводят такую схему превращений:



В. А. Гарбалинский, С. Р. Сергиенко и Р. В. Анброх дают схему превращения высокомолекулярных соединений в процессе окисления, в соответствии с которой моноциклические ароматические соединения могут образовываться из бициклических и полициклических ароматических соединений:



Анализ приведенных схем и исследования автора позволяют сделать вывод о том, что для промышленных условий окисления гудрона в дорожные битумы при 220-260 °С можно принять следующие превращения компонентов сырья и битумов:



Газообразные продукты окисления.

Содержание парафино-нафтенных соединений в сырье - гудроне - по мере углубления процесса окисления остается почти неизменным. Изучение ИК-спектров подтверждает однородность их структуры при окислении сырья до дорожных битумов.

### ТЕПЛОВОЙ ЭФФЕКТ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ

Как отмечалось выше, процесс окисления сырья в битумы - экзотермический. Количество выделяющегося при этом тепла зависит от химической природы сырья, глубины его окисления и температуры, при которой оно было начато.

Многостадийный характер процесса окисления можно проиллюстрировать изменением теплового эффекта реакции во времени. Перво-

начально образуются пероксиды и (или) гидропероксиды, что установлено методом ИК-спектроскопии. В период угасания образуются главным образом гидроксидные группы, что сопровождается выделением около 167 кДж/моль тепла и небольшой скоростью увеличения температуры. В основной период, когда образуются кислоты и сложные эфиры, тепловой эффект составляет почти 335 кДж/моль, а скорость увеличения температуры остается постоянной и вновь уменьшается по мере завершения этой реакции.

Знание теплового эффекта окисления сырья в битумы необходимо для проектирования и эксплуатации битумных установок. Его определяют по разности теплот сгорания конечных продуктов реакции (битума, «отдува» и воды) и исходного продукта (гудрона). Рассчитывают тепловой эффект  $Q$  по формуле (в кДж/кг):

$$\Delta Q = q_b + q_o + q_{H_2O} - q_i,$$

где  $q_b$  — теплота сгорания битума, кДж/кг;  $q_o$  — теплота сгорания легких органических продуктов реакции («отдува»), кДж/кг;  $q_{H_2O}$  — теплота образования воды из элементов, кДж/кг;  $q_i$  — теплота сгорания гудрона, кДж/кг.

В качестве примера ниже приведены температуры размягчения гудрона  $t'_p$  и тепловые эффекты окисления гудронов из разных нефтей до битумов разных марок  $\Delta Q$ :

	Ярегская	Гэбукская	Романикинская	Анастасиевская	Арчедипская
$t'_p, ^\circ\text{C}$	28	34	35	36	45
$\Delta Q, \text{кДж/кг}$ :					
$t'_p = 45^\circ\text{C}$	669	192	376	373	
$t'_p = 58^\circ\text{C}$	765	669	577	418	192

Тепловой эффект реакции для дорожного битума составляет 544–628 кДж/кг, а для строительных битумов около 879 кДж/кг.

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СЫРЬЯ С СЕРОЙ, СЕЛЕНОМ И ТЕЛЛУРОМ

Ближайшим аналогом кислорода является сера, поэтому химическое воздействие серы на сырье и битумы подобно действию кислорода воздуха. Процесс обработки нефтяных остатков серой был впервые освещен еще в 1866 г. Нефтяные остатки месторождений Лимы и Огайо нагревали с 20–25% серы при температуре несколько ниже температуры кипения серы до тех пор, пока не прекращалось выделение газа. Получаемый при этом продукт по физическим свойствам был близок к окисленным битумам. Он мало чувствителен к изменениям температуры, обладает недостаточной растяжимостью. Осерненные твердые битумы в виде порошка рекомендуются для использования в качестве мягчителей.

Пластические свойства, придаваемые битуму серой, быстро теряются, и происходит превращение пластического материала в кристаллический. Для придания битуму большей прочности и упругости были предложены и описаны процессы обработки битумов следующими



реагентами в смеси с серой: сульфидом железа, кислородом и сульфидами или оксидами фосфора и др.

Добавление к битуму вместо свободной серы полиметилентетрасульфида сопровождается также возрастанием пенетрации и понижением температуры хрупкости (по Фраасу). Однако пластические свойства полимера сохраняются значительно дольше. Недостатком простых органических полисульфидов является их низкая стойкость к действию высоких температур, имеющих место при обычном использовании битумов. Себестоимость осерненного битума оказалась высокой, так как расход серы составил 20–25%. Поэтому производство осерненного битума не получило широкого распространения.

При обработке сырья серой выделяется значительное количество сероводорода и летучих сернистых соединений, в готовом битуме остается лишь небольшое количество серы. По-видимому, сера, отнимая водород, превращает простые связи в двойные, а затем образовавшиеся ненасыщенные соединения полимеризуются.

Получать битумы можно также воздействуя на гудрон селеном либо теллуром элементами, входящими в ту же VI группу периодической системы элементов Менделеева, что кислород и сера.

## КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ

Известны различные попытки ускорить процесс окисления сырья и придать определенные свойства окисленному битуму с применением окислителей, катализаторов и инициаторов. В качестве окислителей предложено применять кислород, озон, серу, хлор, бром, иод, селен, теллур, азотную и серную кислоты, марганцевокислый калий и др. В качестве катализаторов окислительно-восстановительных реакций соли хлороводородной кислоты и металлов переменной валентности (железа, меди, олова, титана и др.). В качестве катализаторов алкилирования, дегидратации, крекинга (переносчика протонов) предложены хлориды алюминия, железа, олова, пентаоксида фосфора и т.п., а в качестве инициаторов окисления -пероксиды и др. Добавка хлорида железа значительно понижает температуру хрупкости (до  $-21^{\circ}\text{C}$  по Фраасу для БН-90/10), при этом повышается пенетрация при  $0^{\circ}\text{C}$  (до  $30 \cdot 0,1$  мм для БН-90/10). Это объясняется тем, что с введением добавки в битумах возрастает содержание масел и понижается содержание смол (для БН-90/10 с 27 до 18%) и асфальтенов (для БН-90/10 от 33 до 27%). Сохранение высокой температуры размягчения битума объясняется увеличением молекулярной массы асфальтенов (от 2700 до 3450) и более разветвленной структурой. Кроме того, высокая теплостойкость битумов при повышенном содержании масел объясняется образованием высокомолекулярных комплексных соединений железа в битумах.

При окислении в присутствии хлорида железа увеличивается выход воды и снижается выход летучих, выход целевого продукта возрастает на 3–5%. Добавка хлорида железа более 0,5% (масс.) экономически нецелесообразна; кроме того, значительно повышается (выше нормы) содержание растворимых в воде соединений. Результаты исследований

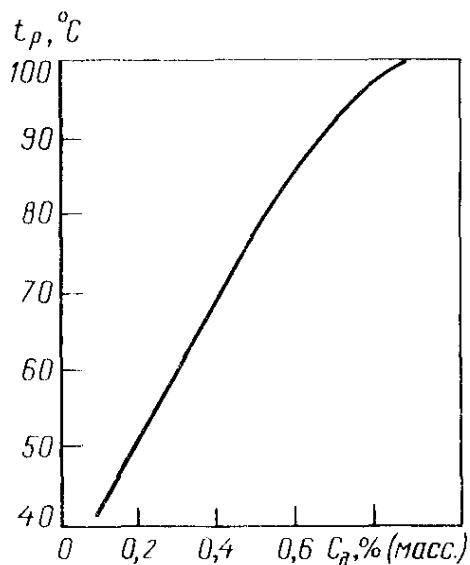


Рис. 30. Зависимость температуры размягчения  $t_p$  окисленных битумов от концентрации добавки хлорида железа  $C_d$

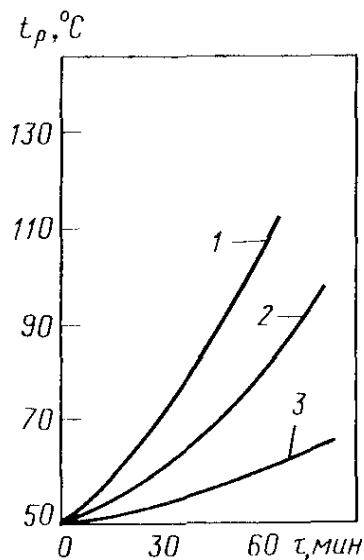


Рис. 31. Зависимость температуры размягчения  $t_p$  окисленных битумов от продолжительности окисления  $\tau$  при разной концентрации хлорида железа:

1 - 0,6%; 2 - 0,4%; 3 - без добавки

окисления гудрона из смеси татарских нефтей при 250 °С, продолжительности 1 ч в присутствии 0,2, 0,4 и 0,6% (масс.) хлорида железа с подачей воздуха 8 л/(мин·кг) представлены на рис. 30 и 31. Было установлено уменьшение продолжительности окисления более чем в 3 раза и подтверждены результаты, полученные другими исследователями. На процесс окисления влияет способ ввода катализатора. Ввод хлорида железа по каплям в виде водного раствора вызывает вскипание гудрона, а попадание больших количеств раствора приводит к выбросу его из куба. При введении хлорида железа в гудрон, нагретый до 50 °С, выброса не наблюдается, но заметно снижается каталитический эффект добавки. Количество образующегося в процессе окисления HCl (из хлорида железа) составляет около 65 г на 1 кг хлорида железа, т. е. 6,5%.

Исследования по каталитическому воздействию хлорида железа показали следующее:

хлорид железа тормозит общее превращение масляных компонентов гудрона и ускоряет превращение смол;

при любой глубине окисления замедляются реакции термоокислительного крекинга, уплотнения и конденсации в области любой из масляных групп и усиливаются в области любой из групп смол;

хлорид железа при любой глубине окисления приводит к усиленному переходу молекул всех последующих групп в предыдущие, т. е. к интенсивному образованию менее уплотненных продуктов окисления;

наиболее реакционноспособным компонентом сырья и наиболее чувствительным к изменению глубины каталитического окисления являются «бензольные» смолы; «спиртобензольные» смолы, являясь достаточно реакционноспособными, в меньшей степени подвержены влиянию хлорида железа;

в присутствии хлорида железа образуются продукты окисления ароматических компонентов сырья с более короткими алкильными заместителями и с меньшим числом колец.

Для интенсификации процесса окисления сырья в битумы на Московском НПЗ был осуществлен монтаж узла подготовки и ввода катализатора на битумной установке колонного типа непрерывного действия.

Введение 0,1% (масс.) хлорида железа ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) уже дает положительный эффект. Водный раствор катализатора подавался плунжерным насосом в среднюю часть окислительной колонны. При этом был получен товарный битум высокого качества, производительность установки возросла на 33%, а при заданной производительности по сырью температура размягчения битума повысилась на  $23 \cdot 24^\circ\text{C}$  (без добавки на  $12^\circ\text{C}$ ), что в 2 раза больше.

Окисленные в присутствии хлорида железа битумы обладают более высокими тепло- и морозостойкостью и широким интервалом пластичности, высокой температурой размягчения при одинаковой пенетрации при  $25^\circ\text{C}$  и особенно при  $0^\circ\text{C}$ .

Проведенные совместно с МАДИ исследования образцов высокопористого песчаного асфальтобетона показали, что асфальтобетон на каталитически окисленном битуме обладает большей прочностью при сжатии с меньшей деформацией, повышенной стойкостью при высоких температурах летом, высокими механическими свойствами при температурах  $10 \cdot 0^\circ\text{C}$ , соответствующих неблагоприятному осенне-весеннему периоду работы дорожных покрытий.

Из других каталитических добавок было исследовано влияние пентаоксида фосфора  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Испытания проводили на опытно-промышленной непрерывнодействующей битумной установке колонного типа: сырьё – гудрон смеси татарских нефтей ( $t_p = 39,5^\circ\text{C}$ ), температура непрерывного окисления  $250^\circ\text{C}$ . Результаты исследования свойств полученных битумов приведены на рис. 32. Как видно, улучшается тепло- и морозостойкость битумов: при получении битумов с  $t_p = 90^\circ\text{C}$  пенетрация при  $25^\circ\text{C}$  повышается от 12 до  $47 \cdot 0,1$  мм, растяжимость при  $25^\circ\text{C}$  от 3 до 6 см, температура хрупкости понижается от  $-2$  до  $-14^\circ\text{C}$  и интервал пластичности повышается от  $92$  до  $104^\circ\text{C}$  при добавке 2% (масс.)  $\text{P}_2\text{O}_5$ ; продолжительность окисления не изменилась.

Ортофосфорная кислота наиболее доступна, но по своему действию она уступает пентаоксиду фосфора. На скорость окисления влияет момент введения  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Введение кислоты через 90 мин после начала окисления скачкообразно увеличивает скорость повышения температуры размягчения (на  $2,4^\circ\text{C}$  в минуту), тогда как при окислении с добавкой  $\text{FeCl}_3$  эта скорость составляет  $0,7^\circ\text{C}$  в мин, а без добавки  $0,1^\circ\text{C}$  в мин. Вслед за скачком при введении  $\text{H}_3\text{PO}_4$  резко снижается скорость повышения температуры размягчения, что связано с образованием вначале фосфорорганических соединений, являющихся ингибиторами процесса окисления.

Добавка смеси хлорида железа универсального катализатора для всех видов сырья и фосфорной кислоты, придающей битуму повышен-

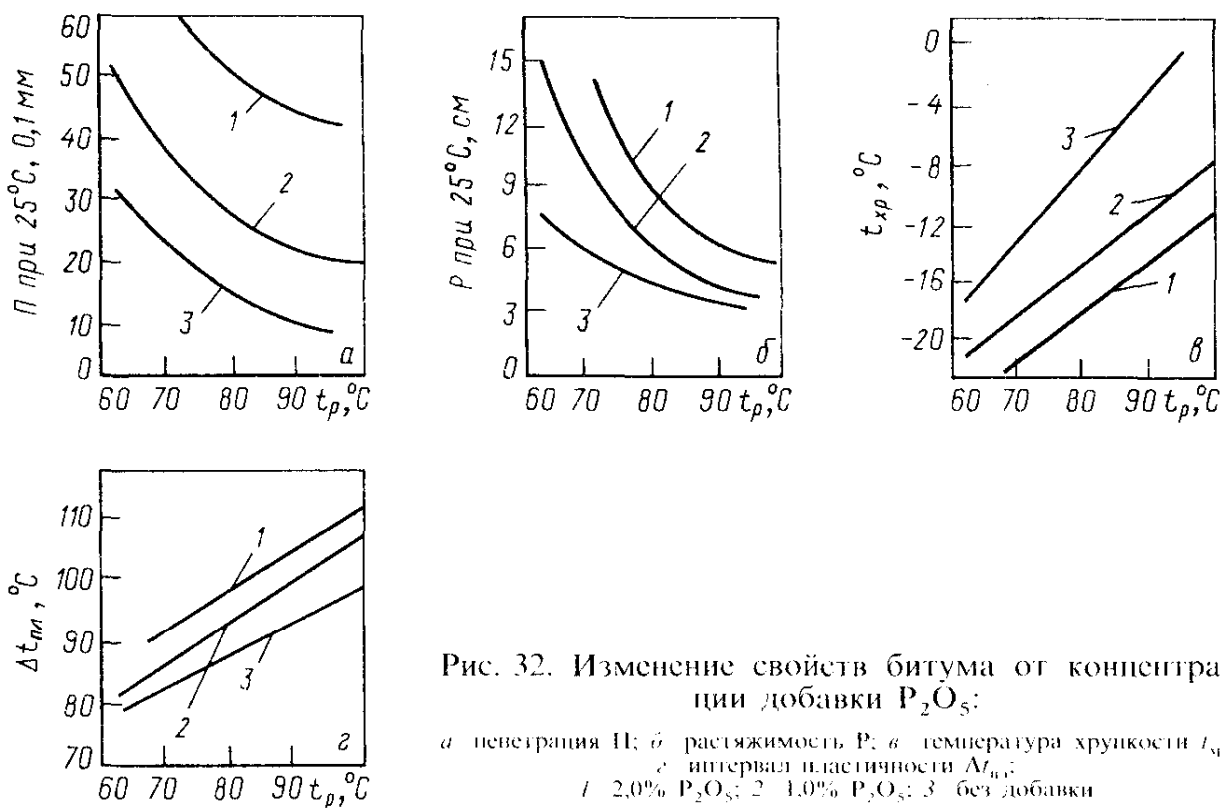


Рис. 32. Изменение свойств битума от концентрации добавки  $P_2O_5$ :

*a* — пенетрация  $\Pi$ ; *b* — растяжимость  $P$ ; *в* — температура хрупкости  $t_{кр}$ ; *г* — интервал пластичности  $\Delta t_{пл}$ ; 1 — 2,0%  $P_2O_5$ ; 2 — 3,0%  $P_2O_5$ ; 3 — без добавки

ную морозо- и погодостойкость, позволяет получать битумы со свойствами лучшими, чем при применении каждой из указанных добавок. Хлорид железа в этом случае нужно подавать в момент включения воздушного дутья, а ортофосфорную кислоту — через 60 мин после начала окисления. Пенетрация при  $25^\circ C$  для БНК-5 при этом увеличивается до  $21 \cdot 0,1$  мм, температура хрупкости понижается до  $-4^\circ C$ , тогда как показатели при использовании только  $FeCl_3$  или только  $H_3PO_4$  таковы: пенетрация при  $25^\circ C$   $15 \cdot 0,1$  и  $13 \cdot 0,1$  мм соответственно, температура хрупкости 2 и  $0^\circ C$  соответственно.

В США имеется битумная установка с использованием 0,1–3% (масс.)  $P_2O_5$  в качестве катализатора. Получаемый битум применяют для специальных целей, например для облицовки оросительных каналов.

В присутствии серы или хлора сокращается продолжительность окисления сырья в битумы. Так, при добавлении до 5% (масс.) серы продолжительность окисления сокращается в 6 раз, при содержании хлора в сжатом воздухе до 11,2% (масс.) время окисления сокращается в 5 раз.

Ввод в реакционную зону аммиака в смеси с воздухом в количестве 0,017–0,025% (об.) на смесь с воздухом для нейтрализации газов окисления и снижения скорости коррозии углеродистой стали не влияет на интенсивность окисления и свойства получаемых битумов.

Для равномерного распределения малых количеств катализатора в большой массе окисляемого сырья катализатор предварительно смешивают с подогретым до требуемой температуры сырьем или битумом в специальном аппарате-смесителе. Затем дозу катализаторной смеси следует вводить в такое место реактора, где обеспечено ее наилучшее перемешивание с битумом.

Многочисленные литературные данные по применению и действию катализаторов и инициаторов окисления сырья в битумы противоречивы, что можно объяснить большим разнообразием в способах приготовления, подготовки и ввода добавок в реакционную среду, различием условий производства битумов. Теоретическая разработка химизма процесса каталитического окисления и механизма действия катализаторов еще не завершена, что в значительной степени препятствует широкому распространению различных способов каталитического окисления сырья в битумы. Большинство предложенных катализаторов не нашло практического применения из-за высокой стоимости, малой эффективности и недостаточной изученности процесса. Наиболее изученными эффективными, доступными, дешевыми и внедренными в промышленность каталитическими добавками в настоящее время являются хлорид железа, пентаоксид фосфора и фосфорная кислота.

Ниже приведены данные по использованию этих катализаторов в капиталистических странах на крупнотоннажных непрерывнодействующих битумных установках:

Фирма (страна)	Мощность установки, тыс. т в год	Катализатор
"Esso Oil Company"	(США) 700	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
"Arco"	(США) 600	$\text{FeCl}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4$
"Texaco"	(США) 560	$\text{H}_3\text{PO}_4$
"Br. Petroleum"	(Англия) 500	$\text{FeCl}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4$
"Shell Nether Land Raffinaderic"	(Голландия) 600	$\text{FeCl}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$

## СВОЙСТВА ОКИСЛЕННЫХ БИТУМОВ И СПОСОБЫ ИХ УЛУЧШЕНИЯ

Окисленные битумы могут быть различной консистенции при комнатной температуре - полужидкими, относительно твердыми и промежуточными.

Свойства высокоплавких битумов зависят от состава и структуры компонентов. Они подразделяются на: 1) хрупкие с содержанием асфальтенов до 55% (масс.), парафино-нафтеновых ниже 20% (масс.) и пенетрацией при 25 °С, равной (0-10) · 0,1 мм; 2) пластичные с пенетрацией при 25 °С (11-20) · 0,1 мм и 3) высокопластичные с пенетрацией выше 20 · 0,1 мм при малом содержании асфальтенов и большом парафино-нафтеновых - до 40% (масс.)

Мальтены, выделенные из битума 1, характеризуются повышенной плотностью, высокой вязкостью и обладают низкой температурой стеклования. Коэффициент растворяющей способности их равен 36,4, т. е. в 1,8 раза больше, чем масла мальтенов битума 3. В молекулах смол битума 3 содержится больше водородных и нафтеновых структур; смолы этого битума характеризуются большей пластичностью. Спектры асфальтенов, выделенных из битума 3, показывают на относительно большое содержание в них кислородных функциональных групп.

Твердые парафины как кристаллические вещества не обладают

пластическими и клеящими свойствами и, покрывая тонкой пленкой битум, ухудшают его способность к растяжимости и снижают температурный интервал пластичности, прочность и адгезию к поверхности минеральных материалов. В стандартах на дорожные битумы в ряде стран лимитируется предельное содержание парафина, например, в ГДР, Румынии, Польше и Швеции - 2% (масс.), Венгрии и Италии - 2,5% (масс.), Франции - 4,5% (масс.). Однако последние исследования влияния твердых парафинов и парафино-нафтеновых соединений сырья на свойства окисленных дорожных битумов показали, что эти свойства зависят не только от содержания этих компонентов, но и от структуры их молекул и что их присутствие в определенных количествах необходимо.

Действие парафиновых соединений зависит от дисперсной структуры битума (по А.С. Колбановской). Наиболее отчетливо оно проявляется на битумах второго типа: при содержании парафина более 3% (масс.) изменяется их дисперсная структура возникает кристаллизационный каркас из парафинов, сообщающий системе жесткость.

Окисленные битумы имеют черный цвет, твердые сорта характеризуются трещиноватостью, блеск от яркого до тусклого, полосоватость коричнево-черная, переходящая в черную. Показатели качества окисленных битумов следующие:

Плотность при 25 °С, кг/м <sup>3</sup>	900	1070
Пенетрация при 25 °С, 0,1 мм	3	300
Растяжимость при 25 °С, см	0	200 (и выше)
Температура, °С:		
размягчения:		
по КиШ	38	218
по Кремеру - Сарнову	27	204
вспышки в открытом тигле	177	290
воспламенения	204	343
Коксуюемость (по Конрадсону), %	5	20
Содержание, % (масс.):		
летучих (при 260 °С, 5 ч)	1	12
растворимых в сероуглероде	95	100
растворимых в лигроине (при 31,1 °С)	50	90
нерастворимых (неминеральных) веществ	≤ 5	
минеральных веществ	≤ 0,5	
карбенов	0	10
серы	≤ 7,5	
кислорода	≤ 5	
насыщенных соединений	30	75
в том числе твердых парафинов	≤ 10	
омыляемых	≤ 2	

Битумы, полученные из асфальтовых нефтей, имеют сравнительно высокую пенетрацию и относительно невысокую растяжимость при 25 и 0 °С, а также малое содержание твердого парафина - до 0,2% (масс.).

Наряду с высоким качеством окисленных битумов из остатков асфальтовых нефтей продолжительность их окисления наименьшая. Продувка сырья воздухом не только увеличивает выход битума, но и значительно улучшает его свойства по сравнению с остаточным битумом, позволяя тем самым расширять область применения битумов в промышленности и технике. Остаточные битумы клейки и весьма

пластичны (см. главу 3); окисленные же имеют довольно значительную эластичность и сравнительно низкую пластичность.

Окисленные битумы обладают наибольшей теплоустойкостью и более высокой температурой размягчения по сравнению с остаточными, даже при получении их из сырья с малым содержанием асфальтено-смолистых веществ. Они мягче (выше пенетрация) при той же температуре размягчения и при той же пенетрации температура размягчения окисленного битума выше, чем остаточного.

Окисленные нефтяные битумы обладают известной эластичностью, резиноподобными свойствами и менее чувствительны к изменениям температуры. Свойства окисленного битума легче поддаются регулированию по сравнению с остаточным.

Одним из важнейших свойств битумов является их погодостойкость. Улучшить тепло- и морозостойкость окисленных битумов и придать им специальные свойства помимо соответствующего выбора сырья и добавок можно соответствующим подбором температуры процесса окисления, давления в зоне реакции, скорости подачи воздуха и продолжительности окисления, а также применением рециркуляции.

### ГАЗООБРАЗНЫЕ ПРОДУКТЫ ОКИСЛЕНИЯ

Состав газообразных продуктов, получающихся в процессе окисления гудронов, по данным разных авторов, различен. Одни авторы утверждают, что при углублении процесса окисления доля кислорода возрастает, а азота и горючих газов снижается. По их данным, состав таков [% (масс.)]: 97,6 N<sub>2</sub>, 0,3 CO<sub>2</sub>, 1,6 O<sub>2</sub> и 0,5 углеводородов. Другие приводят резко отличные данные о составе газов окисления [% (масс.)]: до 93 N<sub>2</sub>, 0,5–1,0 O<sub>2</sub>, 5,5 оксидов углерода. При окислении в кубах-окислителях гудрона арланской нефти получен следующий состав [% (масс.)]: 60 N<sub>2</sub>, 15 O<sub>2</sub>, 3 паров воды, 21 органических соединений, 0,6 CO и 0,5 CO<sub>2</sub>. В газообразных продуктах окисления сырья в окислительной колонне и в трубчатом реакторе (температура окисления 260–280 °C) получено 0,7–4,0% (об.) O<sub>2</sub>, горючих 0,5–1,6% (об.), 96–98% (об.) N<sub>2</sub>.

Содержание кислорода в газообразных продуктах окисления характеризует степень использования кислорода воздуха и пожарную безопасность эксплуатации установки. Оно зависит от конструкции реактора, способа контактирования воздуха с сырьем, конструкции распылителей, температуры процесса, а для куба-окислителя периодического действия и от стадии окисления сырья. В начальной стадии окисления сырья в таком кубе содержание кислорода в газообразных продуктах окисления минимальное – 1–3% (масс.). По мере углубления процесса и повышения температуры размягчения продукта оно возрастает и может достигнуть 8–15% (масс.) и более. На рис. 33 приведена зависимость содержания кислорода в газообразных продуктах окисления от глубины окисления и температуры размягчения битума. Видно, что чем выше глубина окисления, тем больше кислорода содержится в газах. Содержание кислорода в газообразных продуктах окисления свежего сырья, непрерывно поступающего в полную окислительную колонну, составляет от 0 до 2%

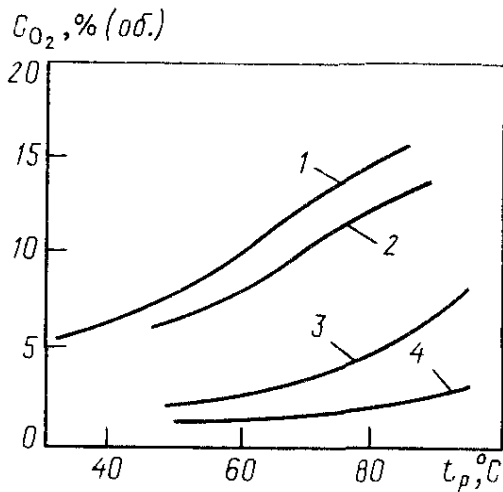


Рис. 33. Зависимость содержания кислорода в отходящих газах  $C_{O_2}$  от глубины окисления и температуры размягчения битума  $t_p$ :

1 - окисление в кубе при 250 °C; 2 - то же, при 270 °C; 3 - окисление в колонне при 270 °C; 4 - окисление в трубчатом реакторе при 270 °C

(масс.). Примерно такое же содержание кислорода на установках непрерывного окисления сырья в пенной системе в змеевиковых реакторах.

Состав газообразных продуктов и расход воздуха при окислении гудрона смеси западносибирских нефтей в реакторе колонного типа при 250-270 °C и получении битумов дорожных (I) и строительных (II) БН-90/10 представлен ниже [% (масс.)]:

	I	II
Азот	75	75
Кислород	3	6-8
Вода	15	10
Диоксид углерода	2	2
Оксид углерода	0,3	0,3
Органическая часть	5	4
Сероводород	0,01	0,01
Расход воздуха, м <sup>3</sup> /т	120-180	270-370

Желательно, чтобы концентрация кислорода в газах окисления была минимальная (ниже 4%), что способствует более полному его использованию, снижает коксование верхней части колонн-испарителей и реакторов, снижает также опасность самовозгорания коксовых отложений и прогара стенок колонн и других реакторов. Опыт эксплуатации показал, что снижение содержания  $O_2$  в газах окисления до 1-3% и температуры верха окислительных колонн до 150-210 °C дает незначительное отложение кокса, обеспечивая непрерывную работу установки в течение года.

При окислении сырья в битумы из реактора удаляются также побочные продукты, а также парообразные продукты («отдув»). Количество его зависит от природы и консистенции исходного сырья, температуры и глубины окисления. При окислении сырья одной и той же природы выход «отдува» понижается с повышением температуры размягчения или вязкости исходного сырья. С повышением температуры окисления сырья одной и той же природы выход побочных продуктов, в том числе и «отдува», увеличивается, выход битума соответственно понижается. С углублением окисления одного и того же сырья выход «отдува» увеличивается. Так, при окислении гудрона из смеси татарских нефтей ( $t_p = 36$  °C) до получения битума с  $t_p = 50-60$  °C образуется 2% «отдува», а с  $t_p = 80-90$  °C - 8% и до  $t_p = 120-140$  °C - 16% «отдува». Состав газов «отдува» зависит от природы сырья.

Состав газов и паров, конденсируемых в конденсаторе смешения и уносимых сточными водами, изучен недостаточно. Результаты исследо-



ваний битумной установки Уфимского НПЗ показали, что в сконденсированных водой газообразных продуктах окисления при 250 °С гудрона туймазинской нефти содержится: 6% (масс.) растворимых в воде фенолов, 0,5% (масс.) низкомолекулярных органических кислот (средней молекулярной массы 118 с кислотным числом 475 мг КОН/г), 0,7% (масс.) спиртов, альдегидов и кетонов. В сконденсированной, но не растворимой в воде органической массе определено 89,95% (масс.) масел и смол, 7,5% (масс.) органических кислот и 2,55% (масс.) нерастворимых в бензоле примесей, в том числе 0,05% (масс.) негорючих. Анализы органической массы дали следующие результаты:

Плотность относительная	0,881
Фракционный состав:	
н.к., °С	243
до 250 °С, %	1
до 275 °С, %	3,5
до 300 °С, %	10
до 325 °С, %	33
до 350 °С, %	63
Вязкость при 50 °С, м <sup>2</sup> /с	9
Температура, °С:	
застывания	16
вспышки в открытом тигле	125
Содержание:	
серы, % (масс.)	1,7
сероводорода	Следы
водорастворимых кислот и щелочей	Отсутствие

Обычно сконденсированные водой парообразные продукты окисления уносятся сточными водами через заводские очистные сооружения в водоемы, загрязняя их, что совершенно недопустимо в современной экологической ситуации. Сточные воды следует подвергать очистке, а газообразные продукты - улавливать.

## ГЛАВА 5

### **ПРОМЫШЛЕННЫЕ УСТАНОВКИ ПРОИЗВОДСТВА ОКИСЛЕННЫХ БИТУМОВ**

Для производства окисленных битумов применяют главным образом горизонтальные и вертикальные цилиндрические кубы, колонные аппараты и змеевиковые реакторы периодического, полунепрерывного и непрерывного действия. Они имеют устройства для подачи воздуха, удаления отработанных газов, контроля и регулирования расхода сырья и воздуха, температуры и уровня продукта. Установки могут значительно отличаться друг от друга способом подачи воздуха и схемой обработки отходящих газов. В литературе приводятся описания окислительного куба с внутренней мешалкой и системой отражающих экранов для равномерного распределения воздуха и лучшего контакта с жидкой

фазой, одноступенчатой установки непрерывного окисления, системы из вертикальных колонн, совмещающих процессы перегонки сырья и окисления остатков с противотоком сырья – воздух, окислительной установки из двух последовательно работающих кубов, оборудованных мешалкой с электроприводом, установки из трех колонн. Предложен также реактор, состоящий из ряда ячеек, через которые последовательно проходит окисляемое сырье, контактирующее с воздухом.

В СССР имеются непрерывнодействующие установки, состоящие, например, из каскада окислительных кубов. М. В. Провинтеев предложил осуществлять окисление сырья в битумы в пенной системе в змеевиковом реакторе. И. Л. Гуревич и Р. Б. Гун описывают предложенную ими схему комплексно автоматизированной непрерывной битумной установки колонного типа. А. Н. Бодан и др. предложили бескомпрессорный способ получения окисленных битумов.

При данной температуре скорость окисления пропорциональна поверхности и продолжительности контакта. Увеличение поверхности контакта возможно путем создания специальных устройств для распределения воздуха, механического перемешивания, создания пены и мелкодисперсных пузырьков. Увеличение продолжительности контактирования обеспечивается применением вертикально расположенных кубов-окислителей, вертикальных окислительных колонн большой высоты и трубчатых реакторов. Скорость продувки определяется диаметром сопла и числом сопел. С увеличением расхода воздуха до скорости в сопле 9 м/с наступает режим быстрого дутья. Дальнейшее повышение расхода воздуха ведет к струйному дутью. Большая поверхность контакта газ – жидкость создается большим числом сопел, которые объединяются в перфорированные пластины, кольца, науки-распылители и др. При расчете промышленных вертикальных реакторов необходимо строго подбирать диаметр сопел и расстояние между ними с учетом вязкости сырья и условий продувки – температуры и расхода воздуха.

Эффективное сечение реактора не является постоянной величиной и зависит от расхода газа. Превышать некоторую оптимальную высоту реактора, так же как и расход воздуха, не рекомендуется. На продолжительность гетерогенной реакции можно влиять уменьшением размера пузырьков, увеличением давления и удлинением пути движения пузырьков. Поддержание постоянной температуры процесса окисления затрудняется отводом выделяемого тепла.

При сильных перегревах битума в реакторах и отложении кокса на внутренних стенках верхнего днища и газопроводов возможны воспламенения и взрывы. Во избежание взрыва реакторы оборудованы противовзрывными предохранительными клапанами. Кроме того, необходимо тщательное наблюдение за съемом тепла. Съем тепла реакции возможен следующими способами: прокачкой битума через теплообменник либо через специальные змеевики, инжектированием воды в паровоздушное пространство над окисляемым продуктом, подачей пара в паровые рубашки реактора, снижением температуры сырья, непрерывно подаваемого в реактор. Последний способ наиболее целесообразен, так как позволяет регенерировать тепло реакции и экономить топливо. Для

предотвращения самовоспламенения продукта и обеспечения безопасной работы в верхнюю часть колонны, заполненную парогазовой смесью, вводят водяной пар, а для гашения пены на поверхность окисляемого сырья и битума подают  $5 \cdot 10^{-5}\%$  (масс.) силоксана.

Воздух по воздухопроводу проходит внутри реактора сверху вниз, нагревается и подогретый равномерно при помощи специального устройства распределяется по всему сечению реактора. При значительном содержании кислорода в отходящих газообразных продуктах окисления возможно загорание отложений кокса на стенках, в паровом пространстве реактора и в газоотводных трубопроводах. Во избежание образования взрывоопасных смесей и большого количества «отдува» подбирают оптимальное содержание кислорода и «отдува», изменяя расход воздуха. Для удобства чистки газоотводящие трубопроводы делают разборными.

На промышленных битумных установках газообразные продукты окисления подвергают частичной конденсации и очистке. Обычно их промывают водой либо масляной фракцией для удаления токсичных и резко пахнущих веществ, а также для улавливания углеводородного дистиллята («отдува»). Парообразные продукты окисления представляют собой тонкие аэрозоли. Они легко поглощаются при противоточной абсорбции, адсорбции или электростатическом осаждении. Наиболее удачный способ удаления этих аэрозолей — сжигание в присутствии катализатора (меди), суспендированного на оксиде алюминия. Преимуществом такого способа является беспламенное низкотемпературное (при 315–343 °С) окисление горючих веществ и их полное сжигание, а также сжигание сероводорода.

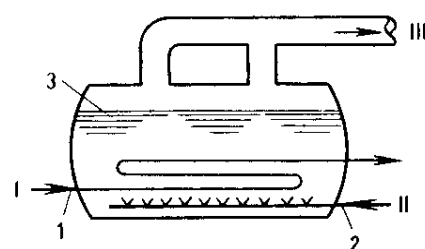
Трубопроводы битумных установок обогреваются паровыми спутниками, после прекращения перекачки через трубопроводы прокачивают широкую масляную фракцию и продувают их воздухом.

### БИТУМНЫЕ УСТАНОВКИ ПЕРИОДИЧЕСКОГО ДЕЙСТВИЯ

На рис. 34 показан горизонтальный цилиндрический куб, в прошлом широко применявшийся в промышленности при получении битумов на установках периодического действия. В этом кубе окисляемые нефтяные остатки ( $10-25 \text{ м}^3$ ) нагревают паром в начале процесса или охлаждают водой при помощи змеевиков *I* для съема тепла реакции. Воздух подают через перфорированные трубы *2* (барботер), расположенные в нижней части куба. С верха куба выходят газообразные продукты окисления. В начале процесса в куб подается воздух и одновременно нагревается сырье. Через определенное время, когда за счет теплоты реакции

Рис. 34. Схема горизонтального куба для производства окисленного битума:

*I* — змеевик для нагрева и охлаждения; *2* — перфорированная труба; *3* — уровень продукта;  
*I* — теплоноситель (хладагент); *II* — воздух; *III* — газообразные продукты окисления



температура превысит допустимую норму, нагревание прекращают. Иногда используют принудительное охлаждение.

**Влияние продолжительности окисления сырья на состав и свойства битумов.** Битумы с одинаковыми значениями пенетрации при 25 °С ( $P_{25}$ ), полученные при разном времени пребывания в зоне реакции, различаются по групповому химическому составу и свойствам. При длительном окислении в кубах-окислителях периодического действия происходят более глубокие изменения в мальтенах гудрона и битума, снижается содержание парафино-нафтеновых, моно- и бициклических ароматических соединений, которые через полициклические соединения переходят в смолы. Скорость превращения смол в асфальтены намного меньше, чем в трубчатом реакторе и реакторе колонного типа.

### БИТУМНАЯ УСТАНОВКА С ПЕРИОДИЧЕСКИ РАБОТАЮЩИМИ КУБАМИ-ОКИСЛИТЕЛЯМИ

С ростом потребления окисленных битумов битумные установки укрупняли, вводили более совершенные методы контактирования сырья с воздухом. От горизонтальных кубов с низким уровнем продукта стали переходить к вертикальным кубам с высоким уровнем и подачей воздуха под большим давлением. Это позволило полнее использовать кислород воздуха, поступающего на окисление. Емкость вертикальных кубов, применяемых в промышленности, постоянно возрастает. В настоящее время в Советском Союзе эксплуатируют кубы-окислители вместимостью 200 м<sup>3</sup>.

На рис. 35 приведена схема весьма распространенной установки, состоящей из 5-11 вертикальных кубов-окислителей (диаметром 5,4 м, высотой 10 м). Установка обычно сблокирована с вакуумной установкой. Кубы работают периодически, однако горячее сырье из вакуумной колонны поступает на установки непрерывно. В начале работы каждого куба его заполняют на  $\frac{2}{3}$  высоты гудроном, после чего через маточник подают воздух. Иногда воздух включают по достижении сырьем уровня, равного  $\frac{1}{3}$  высоты куба. Избыточное давление воздуха изменяется в пределах 0,05-0,10 МПа. В зависимости от природы сырья и заданных

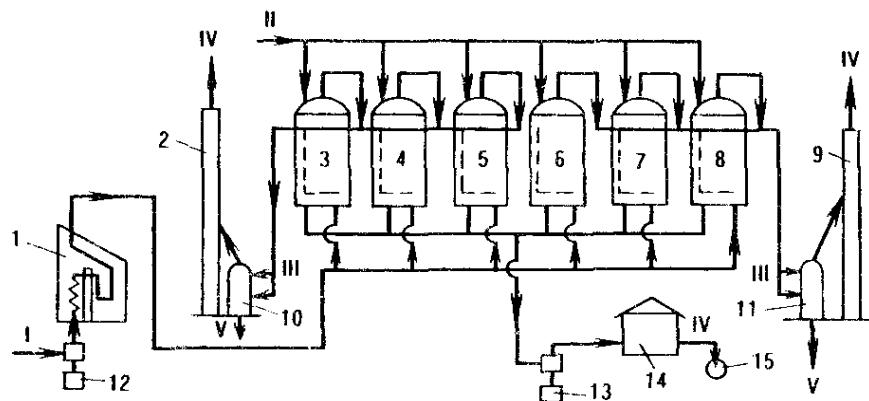


Рис. 35. Схема полунепрерывной битумной установки:

1 - печь; 2, 9 - вытяжные трубы; 3-8 - кубы-окислители; 10, 11 - конденсаторы смещения; 12, 13 - насосы; 14 - раздаточник; 15 - шестерня.  
I - сырье; II - воздух; III - вода; IV - газообразные продукты окисления; V - сконденсированные продукты

качеств битума температуру окисления поддерживают в пределах 220–280 °С.

Кубы-окислители связаны между собой переточными трубами. По ним газообразные продукты окисления поступают в конденсатор смешения, где они частично конденсируются и затем направляются в ловушку. Несконденсированные продукты через вытяжную трубу отводятся в атмосферу либо в печь для дожига. Каждый куб-окислитель заполняется сырьем обычно в течение 3–4 ч. В зависимости от природы сырья, температуры и требуемой марки битума продолжительность окисления сырья составляет 4–90 ч. Как правило, продолжительность окисления гудрона для получения битума различных марок составляет: БН-90/130 – 10–15 ч, БН-60/90 – 15–20 ч, БНД-90/130 – 12–18 ч, БНД-60/90 – 18–22 ч, БНД-40/60 – 22–26 ч, БН-70/30 – 28–36 ч, БН-90/10 – 40–60 ч, специального – до 90 ч. Когда цикл окисления завершен, битум из кубов откачивается в раздаточники или в железнодорожные цистерны и бункеры либо направляют на формовку.

Непрерывность работы битумной установки обеспечивается совмещением графика работы каждого куба, предусматривающим непрерывный прием сырья – горячего гудрона в подготовленный для этого куб. Для каждого куба устанавливают график получения битума одной или нескольких марок и график чистки куба после определенного числа оборотов, зависящего от вырабатываемых марок битума. График составляют с расчетом очередного отключения и чистки куба-окислителя.

В периодическом кубе-окислителе можно получать и специальные битумы с температурой размягчения до 155 °С и выше. Окислением смеси 90% (масс.) экстракта селективной очистки масел и 10% (масс.) полугудрона получают с выходом 80–85% (масс.) на смесь специальный битум с температурой размягчения 105–125 °С. В таком битуме содержится 37–45% (масс.) асфальтенов, 24–25% (масс.) смол и 30–39% (масс.) масел.

Размер капитальных вложений на строительство такой битумной установки мощностью 250 тыс. т битума в год (без вакуумной перегонки) составляет примерно 0,8 млн. руб., а с учетом общецехового хозяйства – около 1 млн. руб. В США капитальные вложения на строительство аналогичной установки исчисляются приблизительно в 3 млн. долл. Затраты на выработку 1 т окисленного битума в СССР, по заводским данным, приведены ниже:

	БНД-90/130	БНД-60/90	БНД-40/60	БН-70/30	БН-90/10
Электроэнергия, кВт/т *	6	6,5	7	13	17
Вода, м <sup>3</sup> /т	1,4	2	2,2	3,5	4,5
Водяной пар, мгк/т **	0,10	0,12	0,13	0,17	0,20
Сжатый воздух, м <sup>3</sup> /т	60–80	90–120	100–130	160–200	250–350

\*  $3,6 \cdot 10^6$  Дж/т.

\*\*  $4,19 \cdot 10^6$  Дж/т.

Для интенсификации процесса на таких установках проводят следующие мероприятия. Увеличивают сечения отверстий в воздушных маточниках (диаметром 18 мм вместо 8 мм), располагая отверстия в

шахматном порядке (размер шага 200 мм), применяют сопловый маточник. Окисление сырья начинают, когда уровень его в кубе достигнет  $\frac{1}{3}$  высоты куба, что сокращает время оборота куба и увеличивает производительность установки. Съем тепла реакции осуществляют подачей воды либо инертного газа – азота в газовое пространство куба-окислителя, или циркуляцией битума через холодильник. Кроме интенсификации процесса подача инертного газа или воды препятствует отложению кокса в газовом пространстве куба-окислителя и в переточных трубах, разбавляет уходящие газы, снижает содержание в них кислорода и таким образом улучшает безопасность эксплуатации установки. Возможна интенсификация процесса окисления увеличением расхода воздуха от 800 до 2500 м<sup>3</sup>/ч, при этом температура размягчения возрастает на 3,5 °С/ч. Для сокращения продолжительности окисления (на 5–6 ч для битума БН-90/10) и поддержания в промышленном кубе-окислителе стабильной температуры процесса, равной 250 °С, в воздух дозируется вода в количестве 0,75 л на 1 м<sup>3</sup> воздуха, например 25–30 л/мин на 2000–2500 м<sup>3</sup>/ч воздуха.

Основные недостатки описанной установки: неполное использование технологического оборудования (кубов-окислителей), которые простаивают, когда проводят полные анализы битума; непроизводительно затрачиваемое время на заполнение и опорожнение кубов, что снижает мощность установки; громоздкое оборудование установки и, следовательно, большие энергетические затраты на обогрев коммуникаций. Кроме того, перед каждым заполнением и опорожнением куба необходимо длительное время прогревать арматуру и коммуникации, а после операций с битумом прокачивать через трубопроводы масляный дистиллят.

**Производство окисленных битумов в кубах с механическим перемешиванием.** Исследована возможность интенсификации окислительного процесса применением турбомешалок. Отношение уровня жидкой фазы в окислительном аппарате к его диаметру составляло 1:1. В процессе окисления смесь продукта с воздухом с силой отбрасывается от центра к периферии, ударяясь о неподвижное кольцо. При этом поступивший в аппарат воздух дробится на мельчайшие пузырьки и диспергируется в массе окисляемого продукта, что увеличивает поверхность контакта и интенсифицирует процесс окисления. Применение механического перемешивания связано с дополнительными энергетическими затратами, частыми поломками и выходом из строя мешалки.

### **НЕПРЕРЫВНОДЕЙСТВУЮЩАЯ БИТУМНАЯ УСТАНОВКА БЕЗ ЦИРКУЛЯЦИИ ПРОДУКТА**

Существуют непрерывные процессы получения окисленных битумов при подаче воздуха за один проход сырья (через горизонтальный либо вертикальный цилиндрический реактор, разделенный на секции, ряд кубов, трубчатый реактор с разбрызгиванием в камере в смеси с катализатором) и окисления с рециркуляцией. Для улучшения окисления нефтяные остатки подают непосредственно из ректификационной колон-

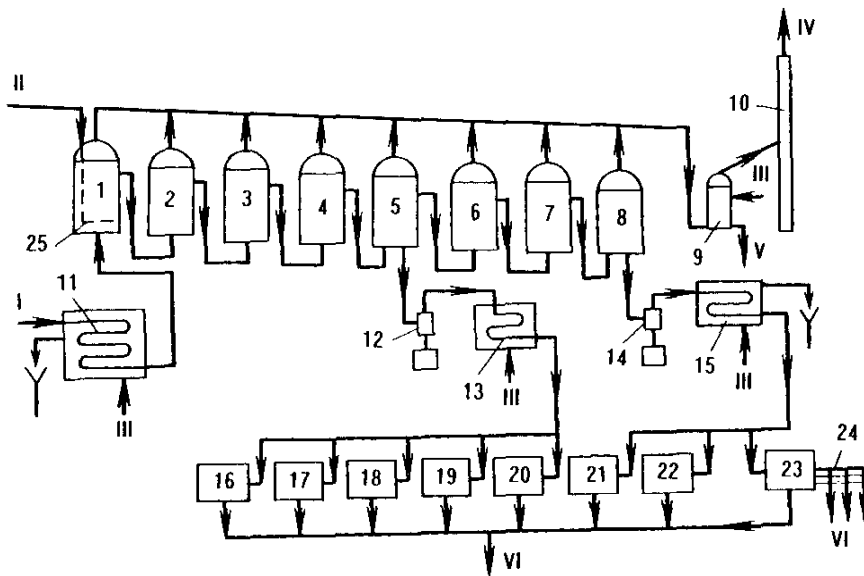


Рис. 36. Схема битумной установки непрерывного действия с кубами-окислителями:

1-8 кубы-окислители; 9 конденсатор смещения; 10 вытяжная труба; 11, 13, 15 холодильники; 12, 14 насосы; 16-23 раздаточники; 24 гребенка для разлива; 25 маточник в остальных кубах не показаны; I сырье; II воздух; III вода; IV газообразные продукты окисления; V сконденсированные продукты; VI битум

ны, температура в реакторе стабилизируется охлаждающим устройством и продукт выдерживается в атмосфере инертного газа. На рис. 36 приведена схема непрерывнодействующей битумной установки без циркуляции продукта. Вертикальные кубы 1-8 расположены так, что сырье и частично окисленный продукт самотеком за счет разности уровней перетекают из одного в другой (каждый последующий куб установлен на 0,6 м ниже предыдущего). Кубы снабжены маточниками 25 для подачи сжатого воздуха. Процесс окисления идет во всех кубах одновременно. Гудрон с установки АВТ, пройдя через теплообменники гудрон-нефть и охладившись до 210-220 °С, поступает в окислительный куб 1. В случае необходимости гудрон прокачивается и через холодильник 11. Из куба 1 гудрон по переточной линии направляется в куб 2 и так далее до куба 8. Температура окисления поддерживается на уровне 240-280 °С. Для понижения температуры в кубах 6-8 битумы, полученные в кубе 5 (марок БНД-90/130 и БНД-60/90) забираются насосом 12 и прокачиваются через холодильник 13, где они охлаждаются до 200 °С. Основная часть охлажденного битума направляется в раздаточники 16-20. При необходимости одновременной выработки строительных битумов часть битума (например, в количестве 5-10 т/ч) направляется в куб 6. В кубах 6-8 дорожный битум доокисляется в строительный (марок БН-70/30 или БН-90/10). Из куба 8 насосом 14 битум забирается при температуре 270-280 °С и прокачивается через холодильник 15 в раздаточники 21-23; из раздаточника 23 самотеком поступает на гребенку 24 для разлива в крафт-бумажные мешки или формы.

Из раздаточников готовый битум самотеком поступает в коллектор эстакады, на котором установлены вращающиеся на муфтовом соединении телескопы, и сливается в бункеры или железнодорожные цистерны. Газообразные продукты окисления через коллектор поступают в кон-

денсатор-холодильник 9, имеющий пятнадцать отбойных тарелок и орошаемый водой для конденсации паров дистиллята и воды. Сконденсировавшиеся углеводородные продукты направляются в ловушку, где после отстоя собираются и используются в качестве топлива. Несконденсировавшиеся газообразные продукты выводятся в атмосферу через трубу 10 либо направляются в печь дожига. Содержание кислорода в газообразных продуктах окисления составляет 6-8% (масс.). Применение вращающегося маточника позволяет снизить его содержание до 2% (масс.) и сократить время окисления с 18 до 12-14 ч для получения дорожных битумов марок БН-90/130, БНД-90/130, БН-60/90 и БНД-60/90. Диаметр каждого куба 3 м, высота 10,65 м, полный объем 73 м<sup>3</sup>, полезный — 50 м<sup>3</sup>. Производительность такой установки, состоящей из 8 кубов при выработке дорожного битума марки БНД-60/90, составляет 720 т/сут.

Подобные установки требуют однородного сырья и постоянства технологического режима. Если эти условия не выполняются, с установки выходит некондиционная продукция. Довести эту продукцию до нормы можно рециркуляцией ее в смеси со свежим сырьем. Чтобы обеспечить заданные качества битума, применяют комбинированный метод: первые несколько кубов работают непрерывно, а последние периодически. В них битум доводят до требуемых качеств, но производительность установки при этом несколько снижается.

### НЕПРЕРЫВНОДЕЙСТВУЮЩАЯ БИТУМНАЯ УСТАНОВКА С ЦИРКУЛЯЦИЕЙ ПРОДУКТА

Битумные установки с циркуляцией продукта могут быть оснащены реактором колонного типа, змеевиковым реактором окисления сырья в пенной системе и горизонтальным реактором бескомпрессорного способа окисления сырья.

В качестве примера ниже описаны битумные установки колонного типа. Первая из них (рис. 37) состоит из окислительной колонны 6, уравнивающей емкости 4, печи 3, теплообменника 2 и насоса 1. Высота колонны 7-13 м. Сырье I подают через теплообменник и нагревательную печь в окислительную колонну. Воздух IV поступает в колонну через маточник, расположенный у ее нижнего дна. Большая высота слоя окисляемого материала позволяет более полно использовать кислород воздуха. Готовый битум V поступает в уравнивающую емкость 4,

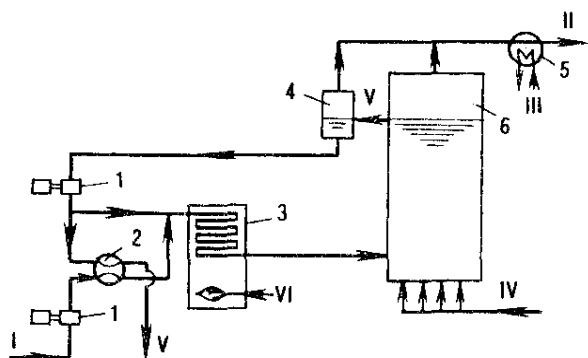


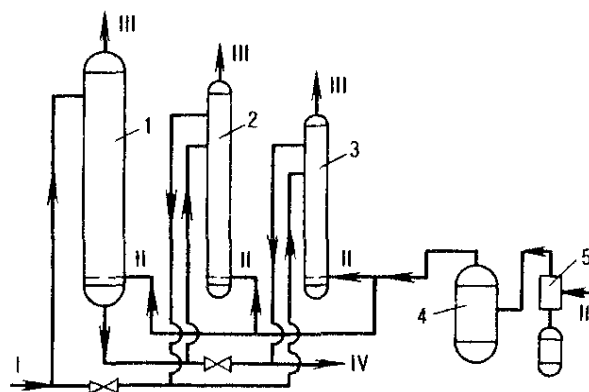
Рис. 37. Схема битумной установки непрерывного действия с одной окислительной колонной и рециркуляцией битума:

1 насос; 2 теплообменник; 3 печь; 4 уравнивающая емкость; 5 холодильник; 6 окислительная колонна;  
I сырье; II уходящие газы; III вода; IV воздух;  
V окисленный битум; VI топливо



Рис. 38. Схема битумной установки непрерывного действия с тремя окислительными колоннами:

1, 2, 3 окислительные колонны; 4 ресивер; 5 воздушный компрессор;  
 I сырье; II воздух; III отходящие газы; IV битум



откуда часть его циркуляционным насосом подается на смешение с исходным сырьем перед печью. Балансовое количество битума тем же насосом через теплообменник 2 направляется в раздаточники. Отработанный газ II из верхней части окислительной колонны через конденсатор-холодильник выводят из системы.

Температуру окисления в зависимости от природы сырья и качества целевого продукта поддерживают равной 230–350 °С. Расход воздуха составляет 40–300 м<sup>3</sup> на 1 т сырья. Работа установки по циркуляционной схеме позволяет варьировать продолжительность пребывания сырья в зоне реакции при стабильной подаче смеси в окислительную колонну. Возможна работа установки и без рециркуляции битума. В этом случае, изменяя расход сырья и тем самым – время его пребывания в зоне реакции, подбирают оптимальные условия для получения битума заданной марки или заданных свойств из определенного сырья при оптимальной температуре процесса окисления и требуемом удельном расходе воздуха.

На производительность установки влияют природа исходного сырья и свойства получаемого битума, температура процесса, расход сжатого воздуха на окисление и продолжительность окисления – время пребывания сырья в зоне реакции. При окислении определенного сырья до битумов заданных свойств производительность окислительной колонны зависит от необходимого времени пребывания сырья в зоне реакции и от размеров и рабочего объема колонны.

На рис. 38 приведена схема другой установки непрерывного действия для получения окисленного битума, состоящая из трех вертикальных окислительных колонн разных диаметра и высоты, изолированных слоем шлаковаты. Сырье на установку подают непосредственно из вакуумной колонны трубчатой установки. В колонне 1 наибольших размеров, снабженной охлаждающим змеевиком для регулирования температуры, начинается окисление сырья. В колоннах 2 и 3 оно продолжается до получения битума требуемых качеств. Сырье из колонны в колонну поступает самотеком. Предусмотрено также окисление при параллельном движении сырья в колоннах.

На установке подобного типа можно проводить и периодическое окисление сырья. Непрерывный способ целесообразно применять в тех случаях, когда требуется получить продукт с постоянными свойствами и когда на окисление поступает сырье стабильного качества. Непрерывная

схема позволяет, кроме того, работать с наибольшей производительностью при условии непрерывного поступления сырья с установок АВТ. Если нужно получить небольшое количество продукта разных свойств, что требует изменения условий продувки, процесс лучше вести в периодическом режиме. При этом значительно возрастают затраты времени на процесс.

Обычно на заводах сооружают несколько битумных установок с колоннами одинаковой или разной емкости. Как правило, большие колонны работают по непрерывной схеме, в то время как колонны меньшей емкости используют в режиме периодического действия, что дает возможность вырабатывать различные количества и ассортимент битумов. Окисление ведут при температуре 230–260 °С. Для подачи воздуха используют компрессор производительностью 720 м<sup>3</sup>/ч. На воздушных линиях окислительных колонн установлены регуляторы расхода воздуха. При пуске установки подачу воздуха в колонну 1 начинают по достижении сырьем уровня, равного  $\frac{1}{4}$  ее высоты. Когда уровень в этой колонне достигает переточной линии (1,5 м от верхнего дна) и  $\frac{1}{4}$  уровня в колонне 2, в последнюю подают воздух. Аналогично пускают колонну 3. Разность уровней перетока между колоннами составляет 0,9 м. Обязка установки трубопроводами допускает рециркуляцию некоторого количества окисленного битума, который смешивается со свежим сырьем. Производительность установки, на которой получали битум с пенетрацией (5–60)·0,1 мм и температурой размягчения 50 °С из аравийского сырья, составляла 48 м<sup>3</sup>/сут, а из гудрона нефти месторождения Пануко – 96 м<sup>3</sup>/сут.

## ПРОИЗВОДСТВО ОКИСЛЕННЫХ БИТУМОВ В ПЕННОЙ СИСТЕМЕ

С. К. Лалабеков, а затем М. В. Провинтеев предложили окислять сырье до битумов кислородом воздуха в пенной системе трубчатого реактора путем одновременной и непрерывной подачи воздуха, исходного сырья и (в зависимости от требуемой марки битума) в определенном соотношении – рециркулирующего жидкого продукта, а также сепарирования жидких и газообразных продуктов окисления в отдельном аппарате. В результате исследований БашНИИ НП этот процесс был рекомендован для внедрения в нефтеперерабатывающей промышленности, и в 60-х годах на Краснодарском НПЗ метод проверялся на опытно-промышленной непрерывной установке. За последние годы подобные типовые битумные установки построены на многих отечественных заводах. На них получают более 13% всего выпуска в СССР окисленных битумов, кроме того, в сочетании с реакторами колонного типа получают еще около 11% битумов.

Основными аппаратами установок являются: смеситель, трубчатый реактор, испаритель, сепаратор, печь; вспомогательное оборудование – насосы, компрессоры и др. Установка состоит из нескольких однотипных секций. Ниже приведены схема (рис. 39) и описание одной из секций. Исходное сырье – гудрон (32–35%-й остаток перегонки нефти) из резервуара забирается насосом 12 и подается в трубчатую печь 1, где,

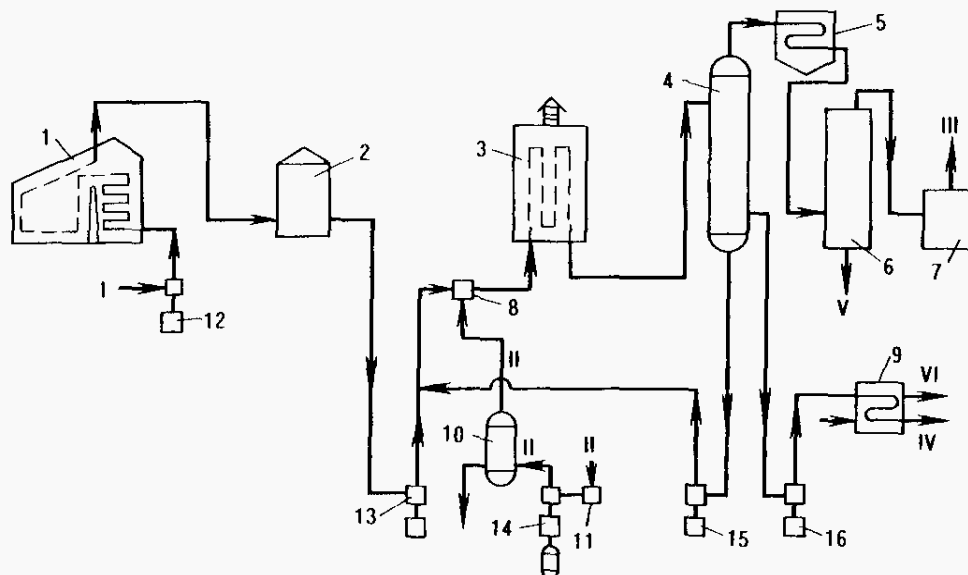


Рис. 39. Схема битумной установки с реактором змеевикового типа:

1 — печь; 2 — емкость для горячего гудрона; 3 — реактор змеевикового типа; 4 — испаритель; 5, 9 — холодильники газообразных продуктов окисления; 6 — сепаратор; 7 — топка для сжигания газообразных продуктов окисления; 8 — смеситель; 10 — ресивер; 11 — фильтр; 12, 13, 15, 16 — насосы; 14 — компрессор; I — сырье; II — воздух; III — дымовые газы; IV — битум; V — отгон; VI — вода

пройдя змеевики конвекционной секции, подового и потолочного экранов радиантной секции, нагревается до температуры 260 °С. Из печи сырье поступает в буферную емкость 2. Отсюда оно забирается насосом 13 и подается в смеситель 8. Туда же подают рециркулирующий окисленный продукт насосом 15 и сжатый воздух от компрессора 14. Смесь продуктов из смесителя поступает в реактор 3 (возможен вариант схемы без буферной емкости).

Процесс окисления сырья кислородом воздуха начинается в смесителе 8 в неинной системе и протекает в змеевике трубчатого реактора. Для съема тепла реакции окисления в межтрубное пространство змеевикового реактора вентилятором подается воздух (на схеме не показано). Продукты реакции из реактора 3 поступают в испаритель 4, где происходит разделение жидкой и газообразной фаз. Отработанный воздух, газообразные продукты окисления и пары нефтепродуктов направляются через воздушный холодильник 5 в сепаратор 6 (полый цилиндр диаметром 3,6 м, высотой 10 м). Отработанный воздух, газообразные продукты окисления и несконденсированная часть паров воды и нефтепродуктов отводятся сверху сепаратора 6 в топку 7 дожига газов окисления для предотвращения выброса в атмосферу токсичных газообразных продуктов окисления. Сконденсированная часть паров нефтепродуктов — отгон (или так называемый «черный соляр») собирается в нижней части сепаратора 6, откуда насосом откачивается через холодильник в емкости для хранения топлива. Его используют в смеси с мазутом в качестве жидкого топлива и для прокачки импульсных линий первичных датчиков расхода и давления приборов контроля и автоматизации на потоках сырья — гудрона и готового продукта — битума.

В испарителе 4 одновременно с разделением фаз происходит накопление окисленного битума. Из испарителя снизу битум забирается насосом 15 и подается в качестве рецикулята в смеситель 8. Отношение

рециркулята к сырью, поступающему в смеситель 8, колеблется от 3:1 до 8:1 в зависимости от марки получаемого товарного битума. Избыток окисленного битума забирается из испарителя насосом и прокачивается через холодильник 9, где охлаждается до 170 °С, и подается в емкость для хранения и разлива товарного битума.

Возможен вариант получения переокисленного дорожного битума с последующим разбавлением гудроном либо другим разжижителем до получения смеси, соответствующей техническим требованиям ГОСТа на товарный битум конкретной марки. Атмосферный воздух, пройдя через фильтр, подается под давлением 0,7–0,8 МПа в ресивер, откуда поступает в смеситель. Расход сжатого воздуха зависит от природы сырья, температуры процесса и качества получаемого битума. Для повышения адгезионных свойств дорожного битума предусматривается ввод до 5% (масс.) ПАВ в поток готового продукта после холодильника 9 (на схеме не показано). Высокая степень контактирования воздуха при малом времени пребывания смеси в реакционной зоне (15–25 мин) и температуре 250–285 °С изменяет динамику окислительного процесса. Наряду с интенсификацией процесса улучшается качество битума.

На установке сравнительно большое число оборудования и аппаратов, основные из которых описаны ниже.

**Реактор** является одним из основных аппаратов установки. Он представляет собой змеевик из вертикально расположенных труб, соединенных между собой калачами. Реакция окисления сырья кислородом воздуха протекает в трубах змеевика в пенной системе. Время и глубина окисления повышаются с увеличением коэффициента рециркуляции. Недостатком такой конструкции реактора является необходимость чередования потоков смеси газа и сырья вверх и вниз: движение смеси только сверху вниз нежелательно.

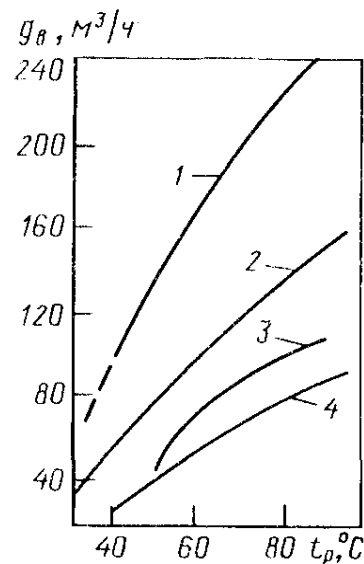
Количество рециркулята, подаваемого в систему, должно обеспечивать содержание жидкой фазы в реакционной смеси не менее 8% (об.) при средних давлении и температуре в реакторе. При содержании жидкой фазы менее 8% (об.) и скорости движения смеси в трубах змеевика выше 10 м/с резко снижается поверхность контакта реагирующих фаз и как результат – интенсивность окисления. Установка в трубах внутренних колец для дополнительного перемешивания фаз практически не улучшает показатели работы реактора.

Трубчатые змеевики типовых битумных установок обычно характеризуются следующим режимом эксплуатации: расход воздуха 900 м<sup>3</sup>/ч, минимальное количество жидкости 45 м<sup>3</sup>/ч при среднем давлении в змеевике 0,4–0,5 МПа; при этом расчетное время пребывания сырья в зоне реакции – не менее 32 с. Производительность реактора при указанном объеме реакционного потока для любого вида сырья определяется удельным расходом воздуха для каждого вида сырья с учетом степени использования кислорода воздуха. Делением общего количества воздуха, подаваемого на окисление, на удельный расход воздуха для данной марки битума из данного сырья можно определить производительность.

На рис. 40 приведена зависимость удельного расхода воздуха от температуры размягчения битума и природы сырья при коэффициенте

Рис. 40. Удельные расходы воздуха  $g_v$  для разных видов сырья:

1 - гудрон усть-балыкской нефти,  $VY_{80} = 30 - 50$  с; 2 - гудрон Ангарского НПЗ,  $VY_{80} = 30 - 40$  с; 3 - гудрон ромашкинской нефти,  $VY_{80} = 118$  с; 4 - гудрон ухтинских нефтей,  $VY_{80} = 85$  с



использования кислорода воздуха, равном 0,9. Для получения битумов с одинаковой температурой размягчения наибольший удельный расход воздуха имеет место при использовании гудрона усть-балыкской нефти и наименьший - гудрона ухтинских нефтей.

Расчет змеевикового реактора заключается в определении диаметра и длины змеевика и проводится следующим образом. Зная количество сырья, проходящего через змеевик реактора,  $g_c$  (т/ч), коэффициент рециркуляции  $K$ , температуру смеси продуктов в трубах змеевика  $t$  (°C), давление смеси в змеевике  $p$  (МПа), плотность смеси сырья и рециркулянта  $\rho'_4$  при температуре  $t$  и удельный расход воздуха на 1 т сырья  $g_v$  (м³/т), определяют суммарный объем паровой и жидкой фаз, проходящих через змеевик, по следующим формулам:

секундный расход воздуха  $g'_v$  (м³/с)

$$g'_v = \frac{g_v(t + 273)}{p(25 + 273) \cdot 3600};$$

секундный расход сырья и рециркулянта  $g'_{c+p}$  (м³/с)

$$g'_{c+p} = \frac{(K + 1)g_c}{\rho'_4 \cdot 3600}.$$

По практическим данным, линейная скорость движения смеси в змеевике  $w$  принимается равной 7 м/с. На основании опыта работы Омского НПК линейную скорость можно принимать до 10 м/с. Диаметр змеевика  $d$  (м) можно вычислить по формуле:

$$d = \frac{\sqrt{g'_v + g'_{c+p}}}{w\pi/4} \quad \text{или} \quad d = 0.425 \sqrt{g'_v + g'_{c+p}}.$$

Необходимый реакционный объем на 1 т сырья в 1 ч зависит от природы исходного продукта, температуры размягчения и других свойств товарного битума. На основании опытных данных при получении строительного битума БН-90/10 реакционный объем  $V_p$  при расходе 1 т/ч гудрона из смеси татарских нефтей можно принять равным 0,6 м³/(т·ч), для битума БН-70/30 - 0,51 м³/(т·ч), для БНД-60/90 - 0,44 м³/(т·ч).

Длину змеевика  $L$  (м) определяют по формуле:

$$L = 4V_p g_c / (\pi d^2).$$

На современных действующих и на проектируемых битумных установках змеевиковый реактор обычно состоит из труб диаметром 159 × 6 мм.

длиной 5,5 м, общая длина змеевика обычно составляет 219 м. Змеевик включен в общий кожух диаметром 2,4 м. Общая высота реактора достигает 11,2 м. Основные данные режима такого реактора при условии получения из гудрона смеси татарских нефтей переокисленного до температуры размягчения 65 °С дорожного битума (I) и строительных битумов БН-70/30 (II) и БН-90/10 (III) приведены ниже:

	I	II	III
Производительность по сырью, кг/ч	8400	7700	6500
Расход воздуха, м <sup>3</sup> /г	100	120	163
Количество воздуха, кг/ч	1085	1190	1370
Температура сырья на входе в узел смешения, °С	206	212	206
Общее количество тепла на входе в реактор:			
кДж/с	39426	36274	32900
тыс. ккал/ч	9432	8678	7871
Тепловой эффект реакции окисления:			
кДж/кг	230	230	297
ккал/кг	55	55	71
Количество тепла, выделяемого в процессе реакции окисления:			
тыс. кДж/ч	1934	1764	1930
тыс. ккал/ч	462	424	461
Общее количество тепла на выходе из реактора:			
тыс. кДж/ч	41278	38024	34433
тыс. ккал/ч	9874	9082	8224
Количество тепла, снимаемого воздухом при помощи вентиляторов:			
тыс. кДж/ч	4199	4216	24167
тыс. ккал/ч	1030	1070	5770

Температура сырья на входе в реактор 275 °С, на выходе 285 °С, на входе в узел смешения рециркулянта 285 °С; температура воздуха 150 °С. Давление на входе в реактор 0,65 МПа, на выходе из него 0,2 МПа. Для получения дорожных битумов к переокисленному битуму с температурой размягчения 65 °С добавляют разжижитель.

Ориентировочное содержание переокисленного дорожного битума и легкого компонента (45–52%-й остаток прямой перегонки с  $t_p = 25–32$  °С и  $VU_{80} = 8–20$  с) в смеси для получения дорожных битумов разных марок должно быть следующим [% (масс.)]: для БНД-130/200 – 65 и 35, для БНД-90/130 – 72 и 28, для БНД-60/90 – 78 и 22 и для БНД-40/60 – 88 и 12 соответственно. В результате смешения сырья с рециркулятом и сравнительно интенсивного окисления смеси на первом участке змеевика резко повышается температура размягчения сырья. Например, при окислении до битума БН-70/30 от 30 до 68,5 °С, а до БН-90/10 – от 38 до 89,5 °С. Эффективно используется лишь первая половина длины змеевикового реактора. Процесс окисления во второй половине змеевика малоэффективен, но имеются резервы повышения производительности установки за счет более рационального использования реакционного объема змеевика по всей его длине. Содержание кислорода в газообразных продуктах окисления понижается по мере их движения в следующую по ходу продукта зону.

На ряде заводов трубчатые реакторы используют как преокси-датель с последующим доокислением в реакторе колонного типа (Ангарский НХК) либо доокислитель недоокисленного сырья в реакторе колонного типа (Ново-Ярославский НПЗ).

Объем реакционной зоны зависит от состава исходного сырья. Например, для окисления 1 т/ч гудрона из смеси анастасиевской и ильской нефтей в битумы он должен быть больше, чем для окисления гудрона из смеси татарских нефтей: для БН-70/30  $0,88 \text{ м}^3/(\text{т} \cdot \text{ч})$  по сравнению с  $0,51 \text{ м}^3/(\text{т} \cdot \text{ч})$ , для БНД-60/90  $0,396 \text{ м}^3/(\text{т} \cdot \text{ч})$  по сравнению с  $0,33 \text{ м}^3/(\text{т} \cdot \text{ч})$ . На Омском НПК диаметр змеевика увеличен до 200 мм и длина до 325 м; расход сжатого воздуха составляет 2600–2700  $\text{м}^3/\text{ч}$ , содержание свободного кислорода до 4% (об.). Соответствует увеличению производительности - расход сырья 14  $\text{м}^3/\text{ч}$ , рециркулята 70, температура окисления 275 °С, температура размягчения битума 78 °С, вязкость гудрона  $\text{ВУ}_{80} = 29 \text{ с}$ .

**Испаритель** – вертикальный цилиндрический аппарат диаметром 3,2 м и общей высотой 14,2 м предназначен для разделения жидкой и газообразной фаз, поступающих из реакторов. Температура в испарителе 250–280 °С, давление – 0,05–0,15 МПа.

Для расчета диаметра испарителя определяют материальные потоки, входящие и выходящие из испарителя. Зная количество паров и газов, уходящих с верха испарителя  $g_{\text{н}}$  (кг/ч), температуру  $t$  (°С) и давление  $p$  (МПа) в испарителе, молекулярную массу смеси паров и газов  $M$ , секундный расход паров  $g'_{\text{н}}$  ( $\text{м}^3/\text{с}$ ) рассчитывают по формуле:

$$g'_{\text{н}} = g_{\text{н}} \cdot 22,4 \cdot (t + 273) / (3600 \cdot 273 \cdot pM).$$

Необходимый диаметр испарителя рассчитывают по наиболее загруженному сечению и при условии, что допустимая скорость движения паров в свободном сечении испарителя равна 0,10–0,12 м/с. При допустимой скорости движения смеси паров и газов 0,1 м/с диаметр  $D$  (м) равен:

$$D = 3,53 \sqrt{g'_{\text{н}}}.$$

Поверочный расчет испарителя известного диаметра заключается в определении скорости паров и газов, уходящих из испарителя сверху, и в сопоставлении ее с допустимой. Если рассчитанная скорость равна или ниже допустимой, то аппарат удовлетворяет требованиям эксплуатации на проверяемой нагрузке.

**Сепаратор** – вертикальный цилиндрический аппарат диаметром 3,8 м и высотой 14,4 м предназначен для конденсации паров воды и органических продуктов реакции. Рабочие условия: температура 170 °С, давление 0,03 МПа, допустимая скорость движения паров в свободном сечении сепаратора до 0,3 м/с. Расчет сепаратора аналогичен расчету испарителя.

**Трубчатая печь** служит для нагрева сырья. Она имеет полезную тепловую производительность, равную 2,2 МДж/с (1,9 млн. ккал/ч). Змеевик печи состоит из 80 труб (диаметром 89 × 6 мм, длиной 5,9 м, поверхность нагрева 119  $\text{м}^2$ ), в том числе в радиантной секции – 37

(поверхность нагрева 55 м<sup>2</sup>) и в конвекционной секции 43 (поверхность нагрева 64 м<sup>2</sup>).

Для подачи сжатого воздуха на окисление используют воздушные компрессоры производительностью 50 м<sup>3</sup>/мин, давление в нагнетательной линии 0,8 МПа. Для съема избыточного тепла, выделяющегося в процессе окисления в змеевиковом реакторе, используют воздуходувки ЦВ-50 № 6 производительностью 20 000 м<sup>3</sup>/ч при напоре 93,3 кПа (700 мм рт. ст.).

### БЕСКОМПРЕССОРНЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ОКИСЛЕННЫХ БИТУМОВ

А. Н. Бодан, используя принцип движения двухфазного потока в центробежных системах, осуществил в специальном битумном реакторе хороший контакт (окисление) воздуха с сырьем. В основу предложенного им способа окисления положен эффект всасывания воздуха и его диспергирование, возникающее при расположении центробежного элемента в окисляемой среде. Так как в этом случае отпадает необходимость в использовании агрегатов для нагнетания воздуха (компрессоров, воздуходувок), метод получил название бескомпрессорного.

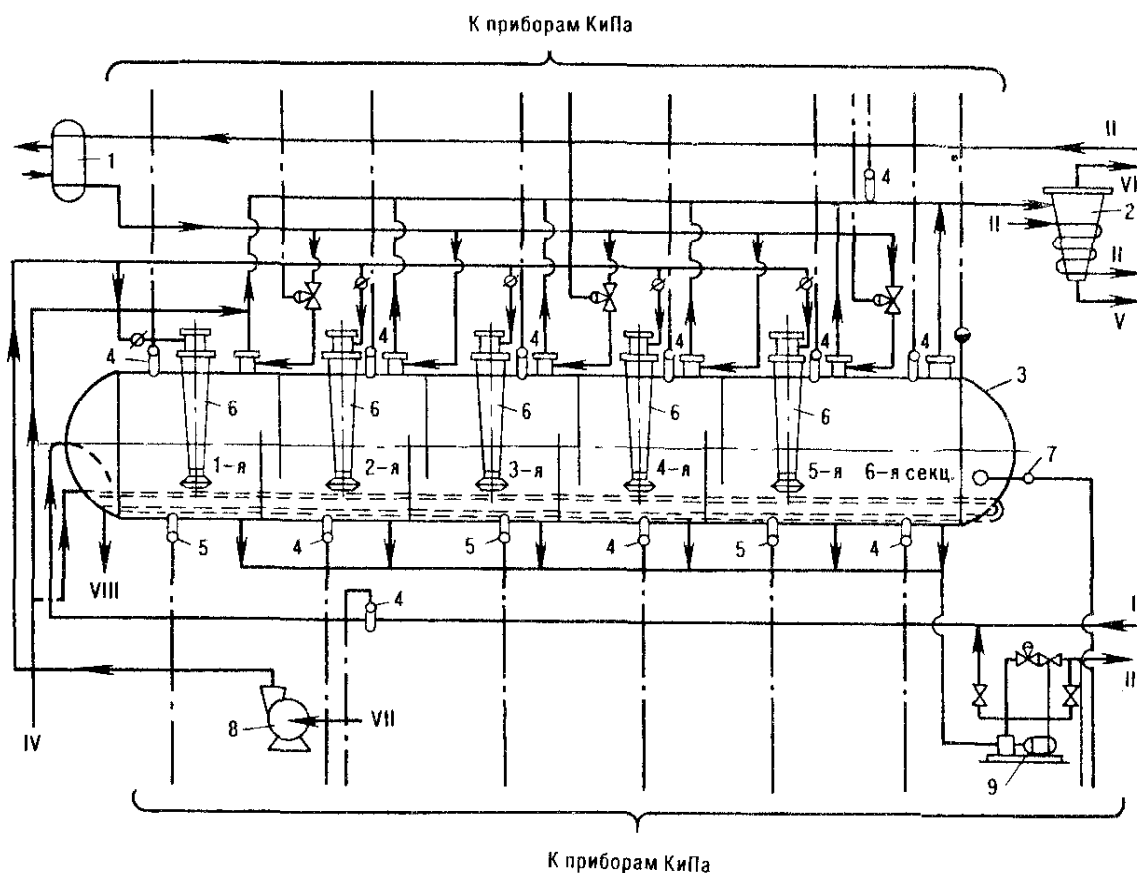


Рис. 41. Реактор бескомпрессорного способа получения битумов:

1 емкость охлаждающей воды; 2 гидрониклон; 3 реактор; 4, 5 термометры; 6 диспергаторы; 7 датчик уровня; 8 вентилятор для подачи воздуха на окисление; 9 насос для откачки битума из реактора.  
I сырье; II вода; III битум; IV водяной пар; V сконденсированные продукты; VI газообразные продукты окисления; VII воздух; VIII конденсат



Гидродинамические исследования бескомпрессорного метода нагнетания и диспергирования воздуха в жидкой среде на лабораторных моделях показали, что регулируемое нагнетание воздуха в испытанном сосуде достигается при подаче до  $300 \text{ м}^3$  воздуха на  $1 \text{ м}^3$  жидкости в час и что с помощью диспергатора можно создать напор, значительно превосходящий сопротивление окисляемой среды. Конструкция реактора позволяет вести процесс окисления как непрерывным, так и периодическим способами в каждой секции реактора.

Реактор 3 (рис. 41) представляет собой горизонтальный цилиндрический аппарат, внутри которого имеются несколько реакционных и одна отстойная секция. Реакционные секции по своему назначению и технологической обвязке идентичны, отстойная выполняет роль буферной емкости для накопления готового битума перед его откачкой из реактора. Секции отделены друг от друга перегородками и соединяются гидравлическими затворами. В каждой реакционной секции установлен диспергатор специальной конструкции, при вращении которого происходит засасывание и «распыление» воздуха в окисляемом продукте.

Несмотря на ряд преимуществ бескомпрессорного способа, недостатком его является большой удельный расход электроэнергии, затрачиваемой на вращение диспергатора. Кроме того, создаются дополнительные трудности при эксплуатации вращающихся элементов в продукте.

### НЕПРЕРЫВНОДЕЙСТВУЮЩИЕ УСТАНОВКИ КОЛОННОГО ТИПА

В последние годы начинают широко применяться полые окислительные колонны в качестве реакторов непрерывнодействующих битумных установок. Окислительные колонны удобны в эксплуатации, высокоэффективны при сравнительно малой металлоемкости. Они компактны, легко автоматизируются и обладают высокой производительностью.

Ниже приведены показатели работы непрерывной установки колонного типа при переработке остатков кувейтской нефти, имеющих пенетрацию  $300 \cdot 0,1 \text{ мм}$  при  $25^\circ\text{C}$ , с получением окисленных строительных битумов, обладающих пенетрацией при  $25^\circ\text{C}$ , равной  $25 \cdot 0,1 \text{ мм}$  (по данным фирмы "Formac Construction"). Для указанных условий продолжительность окисления составляет 2 ч, удельный расход воздуха  $121 \text{ м}^3/\text{г}$  сырья, выход битума  $\approx 97\%$  на сырье. Столь малая продолжительность окисления и значительный часовой расход воздуха свидетельствуют об относительно высокой эффективности окисления в колонне.

Для изучения процессов, протекающих в окислительной колонне, и возможности рекомендаций по их применению самостоятельно и в сочетании с другими реакторами были проведены испытания на опытно-промышленной непрерывнодействующей установке колонного типа (рис. 42). Установка включает следующие аппараты: окислительную колонну 3 (диаметром 80 мм, высотой 1000 мм) с тремя боковыми отводами для отбора проб битума, расположенными на высоте 300, 600 и 900 мм от днища колонны, две сырьевые емкости 1 (диаметром 200 мм, высотой 260 мм) и трубчатый подогреватель 2, составленный из

трубок длиной 1500 мм и диаметром 6 мм. Через маточник 12, расположенный в нижней части колонны, компрессором 9 нагнетается воздух. Движение сырья и воздуха в колонне может осуществляться прямотоком или противотоком.

Пробы битума с разной высоты колонны отбирают через гидравлические затворы. Предусмотрена рециркуляция части битума. Газообразные продукты окисления по отводной трубе поступают в конденсатор-холодильник 5. Конденсат собирается в приемник 6, а газы отводятся в атмосферу.

В качестве сырья использованы остатки вакуумной перегонки смеси сернистых парафинистых высокосмолистых татарских нефтей различной глубины отбора масел (образцы гудрона I-III), их характеристика приведена ниже:

	I	II	III
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	984	991	1008
Температура, °С:			
размягчения	37	39	42
вспышки	266	296	304
Вязкость при 60 °С (диаметр отверстия 100 мм), с	8,0	13,2	26,8
Коксуемость, %	14,5	17,43	18,12
Пенетрация (0,1 Н, 5 с), 0,1 мм:			
при 25 °С	370	370	300
при 0 °С		26	17
Фракционный состав, % (масс.):			
до 400 °С	0,5	1,2	0,16
400-450 °С	0,75	1,7	1,44
450-500 °С	10,65	6,0	8,1
500-525 °С	9,50	6,1	7,0
выше 525 °С	78,6	85,0	83,3
Групповой состав, % (масс.):			
парафино-нафthenовые	22,2	16,2	13,8
ароматические:			
моноциклические	11,9	12,1	11,8
бициклические	22,8	22,3	22,1
полициклические	7,6	11,4	10,6
смолы	26,3	25,6	29,6
асфальтены	9,2	12,4	12,1
Твердые парафины, % (масс.)	10,1	7,5	
Содержание серы, % (масс.)		2,66	
Кислотное число, мг КОН/г	0	0,11	0,30

Режим окисления (температура 250 °С) этих остатков, состав и свойства полученных битумов приведены в табл. 9. Как видно, все битумы по показателям качества превосходят требования ГОСТ 22245-76, а тем более битумы периодического окисления того же гудрона. Так, для битума непрерывного окисления температура размягчения и пенетрация при 0 °С выше, а температура хрупкости (по Фраасу) ниже, чем того требует ГОСТ, т.е. он обладает высокой тепло- и морозостойкостью. Сцепляемость с мраморной крошкой и растяжимость этого битума хорошие.

Битумы непрерывного окисления гудрона III по всем показателям, также удовлетворяют требованиям ГОСТ. Однако их тепло- и морозо-

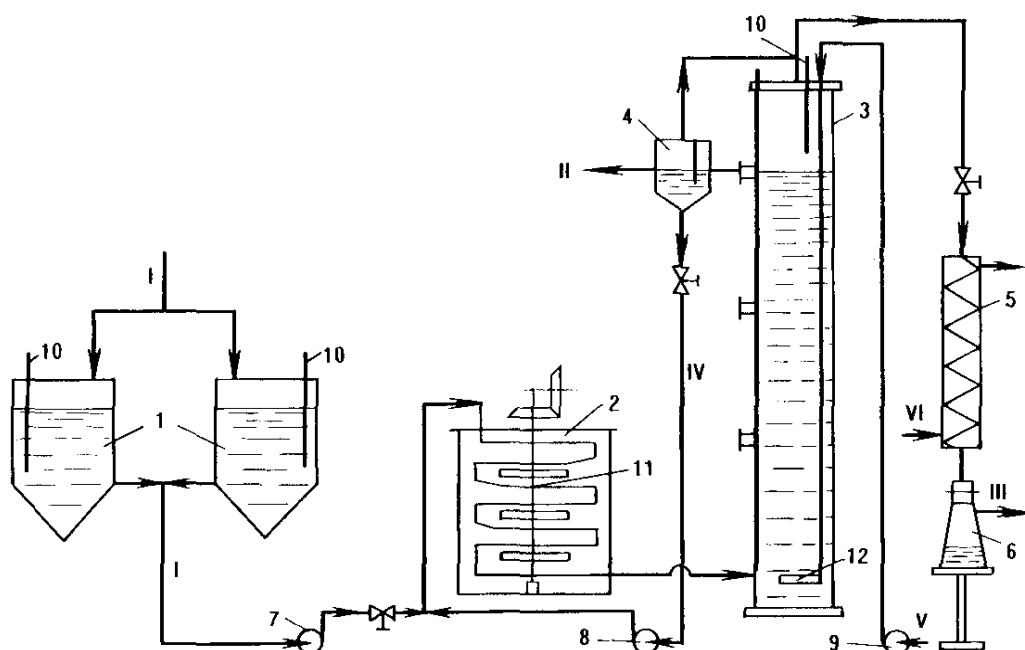


Рис. 42. Схема опытно-промышленной окислительной установки колонного типа:

1 резервуары; 2 подогреватель; 3 окислительная колонна; 4 панорная емкость; 5 конденсатор-холодильник; 6 приемник; 7, 8 насосы; 9 воздушный компрессор; 10 термометры; 11 вал с лопастями; 12 моторчик;  
 I сырье; II битум; III газообразные продукты окисления; IV рециркуляция продукта; V воздух; VI вода

Таблица 9. Режим окисления гудронов и характеристика полученных битумов

Показатель	Образец гудрона			
	I	II	II	III
Продолжительность окисления, ч	2,5	3	3	3
Характер потоков	Противоток		Прямоток	
Уровень в колонне	Верхний		Нижний	
Расход воздуха, л/кг	568	250	450	400
Пенетрация, 0,1 мм:				
25 °С, 1Н, 5 с	70	68	86	68
0 °С, 2 Н, 60 с	20	20	37	18
Температура, °С:				
размягчения	50,5	53	51	50
хрупкости	-21	-24	-22	-18
Растяжимость при 25 °С, см	22	100	47	> 100
Сцепляемость с мрамором	Удовлетворительная		Хорошая	
Изменение пенетрации остатка после подогрева (5 ч, 160 °С), % от первоначальной	99,1	99,5	99,4	99,6
Групповой состав, % (масс.):				
парафино-нафthenовые	19,7	16,3	16,6	14,1
ароматические:				
моноциклические	10,7	13,7	12,2	10,5
бициклические	16,3	17,0	18,6	17,1
полициклические	5,8	4,1	4,8	7,3
смолы	22,4	26,0	25,3	28,7
асфальтены	25,1	22,9	22,5	22,3

стойкость ниже, чем битумов, полученных окислением гудрона II. Растяжимость битумов выше 100 см. Битум, полученный из гудрона I, обладает низкой растяжимостью. В соответствии с изложенным температуру размягчения 42 °С следует рассматривать как показатель верхнего, а 37 °С – нижнего предела для гудронов из смеси татарских нефтей.

Испытания проводили в интервале температур 200–290 °С, длительность окисления при каждой температуре оставалась постоянной (2,5–3 ч). В отдельных случаях окисление проводили в течение 9 ч при температуре 230 °С и 1,25 ч при 290 °С. Исследования показали, что битумы БНД-90/130 получают при 3-часовом окислении даже при температуре 200 °С, но для этого требуется значительно повысить скорость подачи воздуха, что нецелесообразно. При повышении температуры окисления с 230 до 270 °С наблюдается ухудшение соотношения между пенетрацией и температурой размягчения и понижение растяжимости битума, расход воздуха понижается.

При постоянном расходе сырья уровень продукта в колонне определяет время его пребывания в зоне реакции. При заданной температуре процесса продолжительность окисления понижается с увеличением расхода воздуха. Битумы, отобранные на различной высоте колонны при работе как в прямотоке, так и в противотоке, обладают почти одинаковым групповым составом и свойствами, что объясняется интенсивным перемешиванием продукта с сырьем. По мере углубления окисления сырья парафино-нафтеновая часть сырья остается почти без изменений. Содержание ароматических моноциклических соединений несколько уменьшается, бициклических становится заметно меньше, а полициклических резко падает; содержание асфальтенов в битумах значительно возрастает.

Как показали исследования в лаборатории НИИ Мосстроя, образцы асфальтобетона на битумах, полученных на опытно-промышленной установке колонного типа, обладают высокой прочностью при сжатии и изгибе, относительно низким модулем упругости, хорошей водостойкостью. На указанной установке можно получать строительные битумы марок БН-70/30 и БН-90/10 с улучшенными показателями. При исследовании влияния качества сырья и температуры процесса окисления на физико-химические свойства этих битумов использовали масляные фракции из смеси татарских нефтей, отобранные из вакуумной колонны Московского НПЗ с разной глубиной отбора.

Окисление проводили при температурах 230, 250 и 270 °С. Товарный битум выводили из среднего бокового отвода окислительной колонны. Продолжительность окисления (от 3 до 6 ч) регулировали подачей сырья в колонну. Расход воздуха изменяли в зависимости от качества исходного гудрона, температуры процесса и марки получаемого битума. Режим работы опытно-промышленной установки и физико-химические свойства окисленных строительных битумов приведены в табл. 10. Битумы, полученные на этой установке, имеют высокий интервал пластичности, достаточно высокую прочность (когезионная прочность 0,36–0,82 МПа) и по качеству удовлетворяют требованиям ГОСТ 6617–76 на строительные битумы с запасом по таким показателям, как

Таблица 10. Характеристика сырья и битумов, полученных в процессе окисления

Показатель	Гудрон	Гудрон + асфальт		Асфальт деасфальтизации
		80% + 20%	50% + 50%	
<i>Характеристика сырья</i>				
Пенетрация 0,1 мм:				
25 °С, 1 Н, 5 с	100	100	100	100
0 °С, 2 Н, 60 с	37	34	27	19
Температура, °С:				
размягчения	48	45	44	42
хрупкости	-27	-27	-23	-18
Растяжимость при 25 °С, см, не более	100	100	100	140
Интервал пластичности, °С	75	70	67	60
<i>Характеристика битумов</i>				
Пенетрация, 0,1 мм:				
25 °С, 1Н, 5 с	50	50	50	50
0 °С, 2 Н, 60 с	24	21	18	12
Температура, °С:				
размягчения	59	57	54	50
хрупкости	-25	-22	-18	
Растяжимость при 25 °С, см	45	58	85	> 100
Интервал пластичности, °С	84	79	72	62

температура размягчения и пенетрация, а образцы, полученные окислением гудрона с температурой размягчения 36 °С, удовлетворяют требованиям ГОСТ 9812-74 на изоляционные битумы повышенного качества.

В результате исследований влияния качества исходного гудрона на свойства окисленных битумов можно сделать следующие выводы:

лучшей теплостойкостью обладают битумы, полученные окислением гудрона с температурой размягчения 36 °С и содержанием масел 59,5% (масс.), худшей – битумы из гудрона с температурой размягчения 39,5 °С и содержанием масел 55,4% (масс.);

при одной и той же температуре окисления большим интервалом пластичности и меньшей хрупкостью обладают битумы, полученные из облегченного гудрона;

углубление отбора масел из мазута приводит к повышению растяжимости битумов;

максимальной теплостойкостью в изученных условиях обладают битумы, окисленные при 230 °С, а относительно низкой – битумы, полученные окислением при 270 °С;

битумы, полученные из одного и того же гудрона при температуре окисления, близкой к 270 °С, имеют более высокую температуру хрупкости и обладают меньшим интервалом пластичности.

При изучении механизма протекающих превращений были исследованы образцы битума различной глубины окисления при 250 °С из гудрона с температурой размягчения 36 °С. Показано, что с углублением окисления относительное содержание соединений с короткими боковыми цепями в битуме увеличивается.

Это объясняется укорочением или отщеплением алкильных групп при окислении нафтеновых и ароматических соединений с длинными боковыми цепями. Относительное увеличение содержания бензольных колец в циклах подтверждает дегидрогенизационный характер реакций окисления сырья в битумы. Доля кислородсодержащих функциональных групп возрастает с углублением окисления. Скачкообразное изменение относительного содержания нафтеновых структур можно объяснить двойственным характером превращений: формированием новых нафтеновых циклов в результате отрыва боковых цепей и частичной дегидрогенизацией нафтеновых колец с углублением процесса окисления.

В дальнейшем была показана возможность получения на опытно-промышленной установке колонного типа МИНХ и ГП высокоплавких битумов с температурой размягчения до 145 °С окислением при 260–280 °С смеси гудрона и асфальта деасфальтизации гудрона II степени смеси западносибирских нефтей (82:18) с температурой размягчения 25 °С. Положительные результаты исследований показали целесообразность сооружения опытно-промышленного реактора колонного типа непрерывного действия, и такой реактор (диаметром 3 м, общей высотой 14,6 м, рабочей высотой 9 м) был смонтирован и освоен на Московском НПЗ. Реактор колонного типа был привязан к действующей битумной установке с кубами-окислителями периодического действия. Окислительная опытно-промышленная колонна работает по следующей схеме (рис. 43). Гудрон с низа вакуумной колонны АВТ с температурой 345 °С забирается насосом и прокачивается через две пары трубчатых тепло-

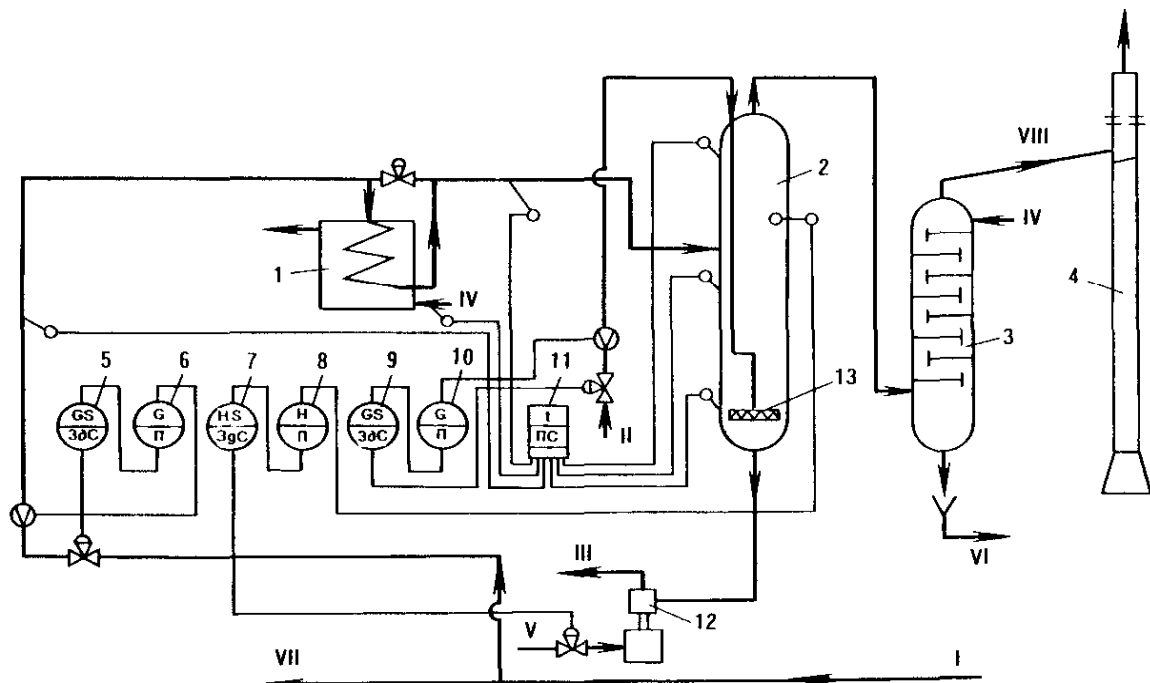


Рис. 43. Схема опытно-промышленной битумной установки непрерывного действия колонного типа:

1 холодильник; 2 окислительная колонна; 3 конденсатор смещения; 4 дымовая труба; 5, 9 регуляторы расхода; 6, 10 датчики расхода; 7 регулятор уровня; 8 датчик уровня; 11 регистратор температур; 12 насос; 13 воздушный маточник;  
I гудрон с АВТ; II воздух; III битум; IV вода; V водяной пар; VI дренаж воды; VII гудрон в кубы-окислители периодического действия; VIII газообразные продукты окисления

обменников гудрон – нефть, где, охладившись до 230–245 °С, подается в кубы-окислители и параллельно через холодильник, где охлаждается до 160–180 °С, в среднюю часть окислительной колонны (на 1–2 м ниже уровня продукта). Для лучшего съема тепла экзотермической реакции окисления сырья рекомендуется подавать при более низкой температуре. Такой способ надежен и экономически целесообразен: при производстве дорожных битумов отпадает необходимость в подаче воды для съема тепла, уменьшается унос продукта с парами воды и снижается расход топлива на установке АВТ за счет регенерации тепла.

В окислительную колонну, вниз через маточник подается сжатый до 0,08–0,12 МПа воздух. Маточник состоит из 18 труб диаметром 57 мм, на каждой из которых имеется по 16 отверстий диаметром 10–15 мм, расположенных в шахматном порядке и направленных вниз. Температура окисления поддерживается на уровне 240–260 °С, воздух и сырье подаются противотоком. Товарный битум откачивается с низа колонны в емкость автоматически при помощи регулятора уровня. Предусмотрена возможность работы установки с рециркуляцией части готового битума (на схеме не показано). Газообразные продукты окисления из окислительной колонны выходят сверху и направляются в конденсатор смещения. Часть продуктов конденсируется, остальные выводятся через вытяжную трубу в атмосферу либо на сжигание в печь.

Опытно-промышленная непрерывнодействующая битумная установка колонного типа по сравнению с другими непрерывнодействующими установками проста в аппаратурном оформлении. Она показала стабильную работу без рециркуляции части битума. Установка легко управляется, гибка в эксплуатации, обеспечивает легкость перевода на выпуск битумов разных марок, удобна для введения инициаторов окисления, повышающих выработку и качество битумов, и имеет высокую производительность. Безостановочный пробег установки продолжался более года. Пуск установки аналогичен пуску периодического куба-окислителя с той лишь разницей, что битум окисляют до температуры размягчения на 8–15 °С выше, чем у требуемого битума, затем переводят работу колонны на непрерывный режим. Подачу воздуха устанавливают в соответствии с технологическим регламентом в зависимости от температуры размягчения и вязкости исходного сырья гудрона и требуемой марки битума.

Одним из основных параметров технологического режима процесса производства битума непрерывным окислением является расход сырья. Этот показатель определяет время пребывания сырья в зоне реакции, т.е. те условия, при которых битум на выходе из колонны отвечает нормам ГОСТа. Поддерживая постоянными качество сырья, расход воздуха, температуру окисления, подбирают такую производительность по сырью, при которой получается битум требуемых температуры размягчения и пенетрации.

Стабилизация температуры окисления способствует повышению качества битумов. С повышением температуры окисления > 250 °С качество дорожного битума и его теплостойкость ухудшаются. Стабилизация температуры окисления успешно достигалась даже регулированием

вручную. При постоянном расходе сырья и воздуха удавалось поддерживать температуру в окислительной колонне на уровне 240–260 °С.

Расход воздуха определяет интенсивность процесса окисления гудрона. Он зависит от производительности установки, температуры окисления, а также от температуры размягчения исходного сырья и требуемой марки битума. Для одной и той же марки битума с повышением температуры окисления или температуры размягчения исходного сырья удельный расход воздуха уменьшается. Для заданного расхода сырья гудрона определенных свойств при получении битумов часовой расход воздуха должен быть стабильным и корректироваться в случае изменения требований к температуре размягчения получаемого товарного битума. Показатели работы опытно-промышленной битумной установки колонного типа приведены ниже:

Температура гудрона, °С:	
размягчения	36 42
на выходе из теплообменника	240 260
на выходе из холодильника	160 180
в нижней части колонны	240–260
в средней части колонны	240 260
в верхней части колонны	190 200
Расход	
гудрона для получения битума, т/ч:	
БНД-90/130	20–24
БНД-60/90	16 20
БНД-40/60	12 16
воздуха, м <sup>3</sup> /ч	650–900
воздуха удельный для получения битума, м <sup>3</sup> /т:	
БНД-90/130	27 37
БНД-60/90	37 53
БНД-40/60	53 80
Избыточное давление воздуха, МПа	0,08–0,12
Продолжительность пребывания сырья в зоне реакции для получения битума, ч (средняя/оптимальная):	
БНД-90/130	2,35/1,50
БНД-60/90	2,75/2,0
БНД-40/60	3,45/2,50
Температура размягчения битума, °С:	
БНД-90/130	45 48
БНД-60/90	48 52
БНД-40/60	52 54
Содержание кислорода в газообразных продуктах окисления, % (масс.)	0 3

Продолжительность окисления гудрона до битума БНД-60/90 в колонном аппарате по сравнению с получением его в кубе периодического действия в 6–7 раз меньше (2–2,75 ч и 15–18 ч соответственно). Большую эффективность процесса непрерывного окисления в колонном аппарате можно объяснить непрерывным появлением в колонном реакторе «свежей» (контактирующей с кислородом воздуха) поверхности раздела фаз с наиболее реакционноспособными соединениями, преимущественно бициклическими и полициклическими ароматическими (содержание их в сырье намного выше, чем в окисленном битуме). В результате непрерывного добавления сырья к окисленному битуму



в смеси повышается концентрация ароматических соединений, которые переходят в смолы, а последние в асфальтены. В кубе же периодического действия содержание этих реакционноспособных соединений по мере углубления окисления непрерывно понижается. Этим также можно объяснить лучшее использование кислорода воздуха и низкое его содержание в газообразных продуктах окисления сырья в колонном аппарате непрерывного действия по сравнению с периодическим кубом-окислителем. В условиях окисления гудронов с целью получения окисленных битумов наиболее глубоким изменениям подвергаются конденсированные ароматические соединения. Качество битумов, полученных на опытно-промышленной установке, оказалось несколько ниже качества битумов из того же сырья, полученных на непрерывнодействующей опытно-промышленной установке колонного типа. Это является результатом значительных колебаний качества гудрона, поступающего с АВТ, а также колебаний режима работы колонны. Стабилизация расхода сырья при помощи регулятора будет способствовать повышению качества получаемых битумов.

На установке колонного типа можно получать улучшенные битумы по требованиям НИИМостроя ( $t_p \geq 51$  °С,  $P_{25} = 60-70$  при 25 °С, растяжимость не менее 80 см,  $t_{xp} < -14$  °С, адгезию выдерживают). Сравнение свойств окисленных дорожных битумов, отобранных на установке колонного типа и в периодическом кубе-окислителе, показало следующее. Растяжимость и температура хрупкости битумов, полученных на установке колонного типа, ниже, а пенетрация и интервал пластичности выше, чем для битумов периодического куба. Элементный состав дорожных битумов разных марок почти одинаков. Однако наблюдается некоторое повышение содержания углерода и суммарного количества азота и кислорода и снижение содержания водорода по мере увеличения температуры размягчения битума.

Для получения одной и той же марки дорожного битума температура размягчения гудрона, поступающего в периодический куб, должна быть на 2-3 °С ниже температуры размягчения гудрона, поступающего в окислительную колонну. Применение колонного аппарата позволяет увеличить выход вакуумного дистиллята примерно на 2% (масс.). На Киришском и Ново-Уфимском, Полоцком и других НПЗ сооружены и успешно эксплуатируются промышленные окислительные колонны. Испытания колонного окислительного реактора непрерывного действия на Ангарском ПО «Ангарскнефтеоргсинтез» (диаметр 3,4 м, высота 22,3 м) при использовании в качестве сырья гудрона из смеси западносибирских нефтей показали возможность получения дорожных и строительных битумов всех марок до температуры размягчения 100 °С при условии интенсификации процесса окисления подачей до 1 м<sup>3</sup>/ч воды в газовую фазу (в верхнюю часть окислительной колонны) для съема тепла реакции и ввода сырья с температурой 120-130 °С (температура жидкой фазы в окислительной колонне 265-270 °С, паровой фазы 110-114 °С) с подачей сжатого воздуха до 2400 м<sup>3</sup>/ч ( $\approx 0,7$  м<sup>3</sup>/с). На Киришском НПЗ процесс интенсифицирован, и для такой колонны расход воздуха, достигаемый 4000 м<sup>3</sup>/ч, обеспечивает нормальную работу.

Таблица 11. Характеристика битумов различных марок,

Показатель	БНД-130/200
Пенетрация, 0,1 мм:	
25 °С, 0,1 Н, 5 с	199
0 °С, 2 Н, 60 с	58
Температура, °С:	
размягчения	41
хрупкости	-28
Растяжимость при 25 °С, см	60
Интервал пластичности, °С	69
Групповой химический состав, % (масс.):	
парафино-нафтеновые	12,4
ароматические:	
моноциклические	14,4
бициклические	25,7
полициклические	—
бензольные смолы	14,1
спиртобензольные смолы	12,9
асфальтены	20,5
Степень дисперсности	2,04

Характеристика гудрона из смеси западносибирских нефтей (средние данные) следующая:

Плотность, кг/м <sup>3</sup>	980
Температура, °С:	
размягчения	20
хрупкости	-30
Вязкость условная при 80 °С, с	28
Фракционный состав:	
п. к., °С	380
до 450 °С, %	14
до 500 °С, %	35
Групповой химический состав, % (масс.):	
парафино-нафтеновые	13
ароматические:	
моноциклические	14,6
бициклические	25,8
полициклические	3
бензольные смолы	25,1
спиртобензольные смолы	14,9
асфальтены	3,6

Свойства и групповой химический состав битумов, окисленных в реакторе колонного типа, приведены в табл. 11.

Окисление сырья условной вязкостью 20–30 с при 80 °С обеспечивает получение улучшенных тепло- и морозостойких дорожных битумов, удовлетворяющих требованиям ГОСТ 22245–76 для марок БНД-200/300, БНД-130/200, БНД-90/130 и БНД-60/90. Окисление в реакторе колонного типа сырья условной вязкостью 40–70 с при 80 °С позволяет получать улучшенные дорожные битумы всех марок. Сцепляемость (когезия) битума с мрамором удовлетворяет требованиям ГОСТ для улучшенных дорожных битумов всех марок.

БНД-90/130	БНД-60/90	БНД-40/60	БН-70/30	БН-90/10
130	71	48	31	20
48	36	20		
46	54,5	58	77	99,5
-26	-23	-22	-20	-11
70	42	55	4,1	4,0
72	77,5	80	97,0	110,5
12,6	12,8	12,6	12,8	13,2
14,2	14,0	10,2	11,4	11,8
21,4	20,6	22,9	19,0	14,4
2,2	1,9	1,5	1,6	
14,9	13,2	15,2	11,7	10,1
12,3	12,1	12,0	12,2	15,1
22,4	25,4	25,6	31,3	35,4
1,86	1,62	1,62	1,27	1,06

Строительные битумы, удовлетворяющие требованиям ГОСТ 6617-76, можно получать окислением гудрона условной вязкостью при 80 °С более 20 с. Тепло- и морозостойкость битумов, полученных в колонном аппарате из остатков западносибирских нефтей, выше таковых для битумов, полученных в кубе-окислителе периодического действия.

Несмотря на высокий расход воздуха (2400 м<sup>3</sup>/ч), заметного уноса жидкой фазы с верха окислительной колонны не наблюдалось. Содержание кислорода в уходящих газообразных продуктах окисления повышается, а использование кислорода воздуха понижается с увеличением подачи воздуха в окислительную колонну. Экспериментально было показано, что повышение высоты уровня жидкой фазы в окислительной колонне до 15 м существенно улучшает степень использования кислорода воздуха. Дальнейшее повышение уровня менее эффективно.

Производительность реактора колонного типа по сырью  $G_c$  и удельный расход воздуха  $g_b$  при общем расходе воздуха в реакторе, равном 2100 м<sup>3</sup>/ч, по маркам битума приведены ниже:

	БНД-130/200	БНД-90/130	БНД-60/90	БНД-40/60	БН-70/30	БН-90/10
$G_c$ , т/ч	20	15	13,3	12,5	8,0	5,5
$g_b$ , м <sup>3</sup> /т	90	120	130	145	180	225

Высокий удельный расход воздуха (почти в 2-2,7 раза больше, чем при окислении гудрона из ромашкинской нефти) объясняется природой сырья, низкими вязкостью и температурой размягчения гудрона ( $VU_{80} = 20-30$  с и  $t_p = 19-22$  °С) западносибирских нефтей. С целью интенсификации процесса окисления и повышения производительности установки окисление гудрона западносибирских нефтей ведут при 270-280 °С с подачей в паровое пространство реактора воды или

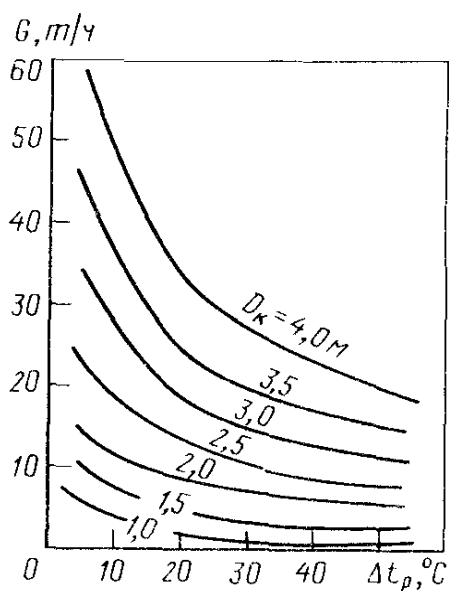


Рис. 44. Зависимость производительности  $G$  окислительной колонны (по битуму) от повышения температуры размягчения  $\Delta t_p$  при различном диаметре (сырье гудрон из смеси татарских нефтей)

водяного пара либо азота для съема тепла реакции, которая по величине в 2–3 раза выше, чем при окислении гудрона ромашкинской нефти.

Опыт эксплуатации установок показал целесообразность комбинирования окислительных колонн с вакуумной перегонкой и непрерывными битумными установками.

Для определения производительности и основных размеров окислительной колонны предложен график, приведенный на рис. 44. По заданным производительности и марке битума (по повышению температуры размягчения разности между температурами размягчения битума и сырья) можно определить диаметр окислительной колонны  $D_k$ . Задавшись  $D_k$ , можно по графику определить ее производительность. Высота колонны (полезная) здесь принята равной 14 м, общая — 18 м и более.

Если в качестве сырья использовать гудрон, асфальт деасфальтизации или экстракт селективной очистки масел в смеси с окисленным битумом [содержание битума в смеси 30–65% (масс.)], можно почти в два раза уменьшить продолжительность процесса (температура окисления 250 °C). Процесс окисления ускоряется благодаря присутствию битума. Добавление к сырью 20% (масс.) окисленного битума ускоряет процесс окисления дорожных битумов на 30–40%, при этом качество получаемых битумов изменяется незначительно. Кроме того, добавление гудрона к перекисленному битуму в качестве пластификатора способствует повышению пенетрации (при 0 и 25 °C), понижению температуры хрупкости и повышению интервала пластичности компаундированного битума.

Пластифицирование битумов способствует увеличению расстояния между частицами дисперсной фазы, уменьшению размеров крупных агрегатов и увеличению их числа, а также более равномерному распределению коллоидно-дисперсной фазы системы. Введенные в битум пластификаторы оказывают влияние на прочность, эластичность, хрупкость и теплостойкость битума, на расширение температурного интервала эластично-пластичного состояния в пределах требуемой текучести и на другие свойства битума. В колонном аппарате в отличие от куба-окислителя периодического действия протекает процесс непрерывной пластификации сырьем, например гудроном, перекисленного битума. Добавление гудрона и непрерывное смешение с перекисленным битумом при помощи сжатого воздуха осуществляются так, чтобы температура размягчения и пенетрация смеси соответствовали требуемым

величинам. Состав и свойства битумов, отобранных из окислительной колонны снизу, в середине и сверху, почти одинаковы. Это свидетельствует об интенсивном перемешивании частиц продукта и сырья под действием потоков воздуха и газа. При столь энергичном перемешивании безразлично, как вводить сырье в окислительную колонну -прямотоком либо противотоком по отношению к движению воздуха. Перевод установки (при пуске) на непрерывную работу осуществляется после переокисления битума.

Содержание масел, смол и асфальтенов в битумах, полученных окислением сырья в колонном аппарате, близко к компаундированным битумам той же марки, полученным смешением немного переокисленных битумов с гудроном. По классификации СоюздорНИИ их можно отнести к дорожным битумам третьего типа [21-23% (масс.) асфальтенов, 48-50% (масс.) масел и 29-34% (масс.) смол]. При одинаковой температуре размягчения битумы, полученные в колонном аппарате, благодаря пластификации сырьем обладают большей пенетрацией и более низкой температурой хрупкости по сравнению с остаточными битумами и битумами периодического окисления, их тепло- и морозостойкость выше. Чем ниже производительность и отношение количества поступающего сырья к количеству продукта в колонне, а следовательно, чем больше время пребывания продукта в зоне реакции, тем ближе по своим свойствам битумы колонного аппарата к битумам, полученным в периодическом кубе-окислителе.

На многих нефтеперерабатывающих предприятиях до сих пор существуют периодические и полунепрерывные битумные установки с периодически работающими кубами-окислителями и непрерывнодействующие батареи. На новых и строящихся НПЗ сооружаются и эксплуатируются непрерывнодействующие битумные установки со змеевиковыми реакторами. С целью повышения производительности, снижения удельных затрат и себестоимости продукта на действующих битумных установках и улучшения качества окисленных битумов предложено несколько вариантов усовершенствования схем установок с применением окислительных колонн. Ниже приведены варианты схем привязки окислительных колонн к существующим полунепрерывным битумным установкам с кубами-окислителями периодического действия, к непрерывной битумной установке со змеевиковым реактором и к вакуумной колонне установки АВТ. По первому варианту в окислительную колонну непрерывно поступает сырье и в емкость выходит товарный битум заданной марки. По второму варианту окислительная колонна служит для предварительного окисления сырья, например, до температуры размягчения 48-52 °С. Затем в кубах-окислителях предусматривается доокисление предварительно окисленного сырья до получения битума заданной марки.

На рис. 45 показан вариант привязки окислительной колонны к установке окисления сырья в змеевиковом реакторе. Сырье - гудрон или другие остаточные продукты при температуре 120-180 °С поступают в окислительную колонну I. Сжатый до 0,08-0,15 МПа воздух II поступает по трубопроводу и через отверстия маточника 6 подается в нижнюю

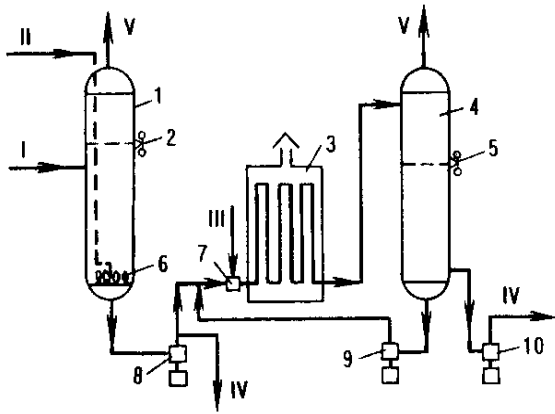


Рис. 45. Схема привязки окислительной колонны к битумной установке со змеевиковым реактором:

1 окислительная колонна; 2, 5 датчики регулятора уровня; 3 змеевиковый реактор; 4 испаритель; 6 воздушный маточник; 7 смеситель; 8-10 насосы; I сырье; II, III сжатый воздух низкого и высокого давления; IV окисленный битум; V газообразные продукты окисления

Рис. 46. Схема использования испарителя в качестве окислительной колонны-испарителя:

1 змеевиковый реактор; 2 датчик регулятора уровня; 3 смеситель; 4 теплообменник; 5 окислительная колонна-испаритель; 6 воздушный маточник; I сырье; II, III сжатый воздух низкого и высокого давления; IV циркуляционная линия; V битум; VI газообразные продукты окисления

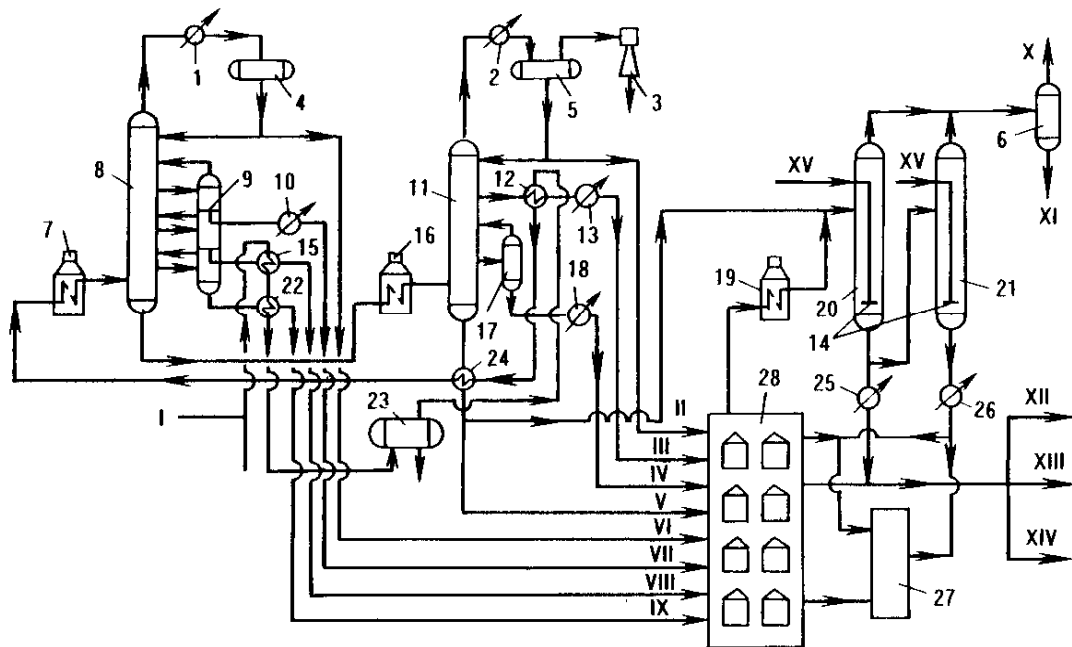
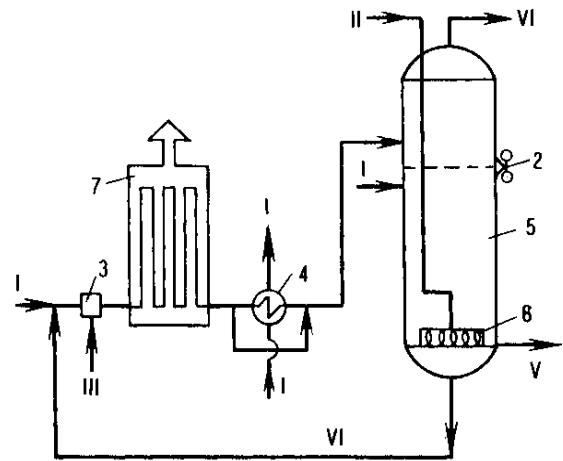


Рис. 47. Упрощенная схема установки атмосферной и вакуумной перегонки и ее жесткой связи с битумной установкой колонного типа непрерывного действия:

1, 2, 10, 13, 18, 25, 26 холодильники; 3 эжектор; 4, 5 емкости орошения; 6 конденсатор смешения; 7, 16, 19 печи; 8 атмосферная колонна; 9, 17 отпарные колонны; 11 вакуумная колонна; 12, 15, 22, 24 теплообменники; 14 маточники; 20, 21 окислительные колонны; 23 дегидратор; 27 смесительная установка; 28 резервуары для хранения продуктов;

I нефть; II-IV масляные фракции; V гудрон, полугудрон; VI бензин; VII керосин; VIII, IX фракции дизельного топлива; X газообразные продукты окисления; XI «отдув»; XII битум в автоцистерны; XIII битум в железнодорожные цистерны; XIV битум в морские танкеры и баржи; XV сжатый воздух

часть окислительной колонны. Температура процесса в окислительной колонне 200–290 °С. Образующиеся газообразные продукты окисления *V* направляются в холодильник. Окисленный продукт насосом 8 забирается с низа окислительной колонны и подается в емкость горячего продукта (на схеме не показано). Предусматривается вывод части окисленного продукта как товарного битума через холодильник в емкость. Она служит для питания предварительно окисленным продуктом двух и более секций змеевиковых реакторов, работающих по одинаковой схеме. При наличии только одной секции необходимость в этой емкости отпадает. Остальная часть установки работает по известной схеме.

Помимо потребления сжатого воздуха при избыточном давлении 0,75–0,80 МПа для окисления сырья в змеевиковом реакторе требуется сжатый до избыточного давления 0,08–0,15 МПа воздух для окислительной колонны. Температура сырья, поступающего в змеевиковый реактор, должна быть не менее 230–250 °С, чтобы обеспечить оптимальную скорость реакции на входе в змеевик. Съем тепла реакции осуществляется при помощи воздушных вентиляторов, обдувающих стенки труб снаружи.

Применение окислительной колонны по указанной схеме за счет использования тепла реакции позволяет снизить расход топлива на нагрев сырья (температура нагрева в печи вместо 230–250 °С должна быть 120–180 °С) и уменьшить либо совсем исключить рециркуляцию битума, что повышает производительность установки и снижает энергетические затраты. По такой схеме с включением окислительной колонны (диаметром 3,4 м, высотой 20 м) реконструирована трехсекционная битумная установка на Киришском НПЗ, в результате чего ее производительность повысилась в два раза, снизились энергетические затраты и себестоимость.

Предлагается еще один вариант интенсификации процесса на установке со змеевиковым реактором путем использования испарителя одновременно в качестве окислительной колонны (рис. 46), для чего испаритель оборудован воздушным маточником и условно назван окислительной колонной-испарителем. Чтобы сохранить допустимую скорость паров в верхней части окислительной колонны-испарителя 5, увеличивают сечение. Предусмотрен также съем тепла реакции окисления. Расчеты показали, что без существенных затрат на внедрение таким способом можно резко увеличить производительность установки, одновременно снизив энергетические затраты на рециркуляцию битума. Испытание такой схемы на ПО «Омскнефтеоргсинтез» показало практическую возможность ее осуществления. Для повышения производительности необходимо заменить испаритель аппаратом большего диаметра.

Упрощенная схема атмосферной и вакуумной перегонки и жесткая связь этих процессов с непрерывной битумной установкой колонного типа приведены на рис. 47. Нефть, предварительно нагревая в теплообменниках 15 и 22, поступает в дегидратор 23 для обезвоживания и обессоливания и после теплообменников 12 и 24 – в печь 7. Здесь она

нагревается до 320–330 °С и поступает далее в основную ректификационную колонну 8. С верха колонны отводится бензиновая фракция VI. В виде боковых погонов из отпарной колонны 9 получают керосиновую VII и дизельные VIII и IX фракции, которые поступают в резервуары для хранения. Остаток фракция >350 °С направляется в печь 16 вакуумной части, где он нагревается до 400 °С, и затем поступает в вакуумную колонну 11. Вакуум в колонне (88–96 кПа, 660–720 мм рт. ст.) создается при помощи эжектора 3. В вакуумной колонне получают масляные дистилляты II, III и IV, которые направляются в резервуары для хранения.

Остаток гудрон или полугудрон V забирается с пиза вакуумной колонны и, пройдя теплообменник 24, направляется в окислительную колонну 20; часть его поступает в резервуар для хранения. Через маточник 14 при помощи компрессора в низ колонн 20 и 21 подается сжатый воздух на окисление. Сырье и воздух могут передвигаться в колонне прямотоком или противотоком. Для варианта противоточного движения, как показано на схеме, сырье гудрон поступает на 1–2 м ниже уровня жидкого продукта в окислительной колонне. С пиза окислительной колонны 20 окисленный битум, пройдя через холодильник 25, поступает в емкость либо на компаундирование с остаточным битумом (гудроном) или с разжижителями масляной фракцией или керосином на смесительной установке 27.

Возможен вариант получения более высокоплавкого битума во второй окислительной колонне 21. В этом случае окисленный продукт из окислительной колонны 20 поступает в окислительную колонну 21. Высокоплавкий битум из окислительной колонны 21, пройдя холодильник 26, направляется на компаундирование в смеситель 27 либо непосредственно на отгрузку. Предусматривается отгрузка окисленных либо компаундированных битумов в автоцистерны XII, железнодорожные цистерны XIII и морские танкеры и баржи XIV. Пары и газообразные продукты окисления, пройдя конденсатор смещения б, частично конденсируются: газы X поступают на дожиг, а жидкие продукты сконденсированный отдув XI используют в качестве топлива.

За последние годы в СССР в основном внедряются битумные реакторы колонного типа непрерывного действия. Их предусматривают в составе нефтеперерабатывающего предприятия при проектировании новых заводов, а также при реконструкции действующих.

### ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ НЕПРЕРЫВНОДЕЙСТВУЮЩЕЙ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ КОЛОННЫ

Для производства отечественных битумов получили широкое распространение непрерывнодействующие окислительные колонны. Предлагается следующая методика технологического расчета окислительных колонн непрерывного действия. Исходные данные: время пребывания (контакта) данного сырья в окислительной колонне для получения битума с заданными показателями; отношение высоты колонны к диаметру  $H/D_k = (3 - 10) : 1$ .



На основании опыта эксплуатации реакторов колонного типа во избежание уноса капелек жидкости высоту газового пространства над уровнем жидкой фазы следует принять не менее 4 м. С целью максимального использования кислорода воздуха высоту жидкой фазы  $H_{\text{пол}}$  следует принимать не менее 14 м, а отношение  $H_{\text{пол}}$  к диаметру колонны не менее 3. Общая высота окислительной колонны составляет:

$$H = H_{\text{пол}} + 4, \text{ где } H_{\text{пол}} \geq 3D_k, \text{ но при условии } H_{\text{пол}} \geq 14 \text{ м.}$$

Порядок расчета следующий.

1. Определяют полезную высоту колонны, задавшись ее диаметром, и общую высоту колонны.

2. Вычисляют полезный объем  $V_{\text{пол}}$  ( $\text{м}^3$ ) окислительной колонны по формуле:  $V_{\text{пол}} = 0,25\pi D_k^2 H_{\text{пол}}$ .

3. Зная плотность сырья при  $20^\circ\text{C}$   $\rho_4^{20}$ , находят плотность его при температуре  $t$  в окислительной колонне:  $\rho_4^t = \rho_4^{20} - \alpha(t - 20)$ ,

где  $\alpha$  — поправочный коэффициент плотности, равный 0,000515–0,000528.

4. Зная требуемую продолжительность окисления  $\tau$  (для каждого вида сырья  $\tau$  находят экспериментально), рассчитывают производительность  $G_c$  ( $\text{м}^3/\text{ч}$ ) окислительной колонны по сырью:  $G_c = V_{\text{пол}} \rho_4^t / \tau$ .

Например, при окислении гудрона с температурой размягчения  $38^\circ\text{C}$  из ромашкинской нефти  $\tau$  имеет следующие значения при получении битума марок: БНД-90/130 — 1,25 ч, БНД-60/90 — 1,5 ч, БНД-40/60 — 2,0 ч, БН-70/30 — 3,0 ч, БН-90/10 — 4 ч.

5. Составляют материальный баланс окислительной колонны (приход: сырье, сжатый воздух, водяной пар, инициаторы окисления; расход: битум, газообразные продукты окисления, водяной пар, потери).

6. Проверяют диаметр окислительной колонны, исходя из допустимой скорости движения смеси паров и газов, покидающих окислительную колонну,  $w$ , равной 0,10–0,12 м/с. Опыт интенсификации процесса на Киришском НПЗ показал, что допустимую скорость можно принять до 0,2 м/с. Для этого:

а) зная массу смеси паров и газов  $G$ , покидающих окислительную колонну (в кг/ч, см. материальный баланс), молекулярную массу  $M$  смеси паров и газов (определяют, зная состав и молекулярные массы каждого компонента газа), температуру  $t$  (в  $^\circ\text{C}$ ) и давление  $p$  (в МПа) в окислительной колонне, определяют секундный объем  $V_{\text{сек}}$  (в  $\text{м}^3/\text{с}$ ) смеси паров и газов по формуле:  $V_{\text{сек}} = G \cdot 22,4 \cdot (t + 273) / (3600 \cdot pM \cdot 273)$ .

б) определяют диаметр  $D_k$  (м) окислительной колонны, при котором для полученного выше секундного объема смеси скорость движения паров  $w = 0,2$  м/с:

$$D_k = \sqrt{4V_{\text{сек}} / (\pi \cdot 0,2)}.$$

Если рассчитанный диаметр окажется равным заданному либо меньше его (см. п. 1), то диаметр окислительной колонны принят правильно.

Возможен и такой вариант расчета, при котором определяют скорость  $w$  (м/с) движения смеси паров и газов при секундном объеме смеси  $V_{\text{сек}}$  и заданном диаметре  $D_k$  (см. п. 1) по формуле:  $w = 4V_{\text{сек}} / (\pi D_k^2)$ .

Если полученная скорость равна допустимой либо меньше ее (0,2 м/с), диаметр окислительной колонны выбран правильно. Если скорость выше допустимой, необходимо увеличить сечение колонны (можно только верхней части, где находится газовая фаза). Диаметр верхней части колонны определяют при условии соблюдения допустимой скорости.

Для ориентировочных расчетов можно находить сечение реактора колонного типа либо определять загрузку реактора по сжатому воздуху, зная допустимую нагрузку по воздуху (в  $\text{м}^3/\text{м}^2$  свободного сечения). Опыт эксплуатации промышленного реактора колонного типа непрерывного действия на Ангарском НХК при окислении остатков западносибирских нефтей в дорожные и строительные битумы показал, что нормальной загрузкой реактора (общей высотой  $> 15$  м при заполнении жидким продуктом на  $2/3$  его высоты), при которой не наблюдается заметного уноса капелек жидкости, можно считать расход воздуха на окисление до  $265 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ . В этом случае для заданной производительности находят загрузку реактора по сжатому воздуху — произведение удельного расхода воздуха [ $\text{м}^3/(\text{т} \cdot \text{ч})$ ] на его производительность (т/ч) и по допустимой загрузке. На единицу сечения реактора находят необходимый диаметр реактора. Для заданного диаметра окислительной колонны определяют допустимую загрузку по сжатому воздуху.

На основании опыта интенсификации процесса на реакторе колонного типа Киришского НПЗ (диаметр колонны 3,4 м, общая высота 23,2 м и полезная  $\approx 17$  м, расход воздуха  $4000 \text{ м}^3/\text{ч}$ ) допустимую загрузку можно считать равной  $440 \text{ м}^3/\text{м}^2$ . Производительность реактора колонного типа в этом случае определится как частное отношения общего расхода к удельному расходу воздуха, необходимого для получения 1 т битума соответствующей марки. Удельный расход воздуха зависит от природы сырья (нефти), содержания масел в исходном гудроне (температуры его размягчения или вязкости), температуры размягчения получаемого битума. Например, получены следующие данные по удельному расходу воздуха ( $\text{м}^3/\text{м}^3$  сырья):

Нефть, из которой получен гудрон	Дорожные битумы	Строительные битумы
Смесь ухтинских нефтей	32	72
Ромашкинская нефть	40	90
Смесь восточноукраинских нефтей	90	135
Смесь западносибирских нефтей	120	225

На основании анализа данных промышленной эксплуатации реакторов колонного типа непрерывного действия можно при расчетах принимать для перспективного сырья следующие удельные расходы воздуха ( $\text{м}^3/\text{т}$  битума):\*

	БНД-200/300	БНД-130/200	БНД-90/130	БНД-60/90
Гудрон I	10	20	32	45
Гудрон II	50	100	135	150

\* Гудрон I — из смеси татарских нефтей,  $t_p = 36-40 \text{ C}$ ; гудрон II — из смеси западносибирских нефтей,  $t_p = 19-22 \text{ C}$ .

	БНД-40/60	БНК-2	БН-70/30	БН-90/10
Гудрон I	67	25	90	110
Гудрон II	180	75	270	375

Удельный расход сжатого воздуха в пересчете на нормальные условия уменьшается на 20–30% с повышением давления в реакторе колонного типа от 0,002 до 0,3 МПа.

7. Составляют тепловой баланс окислительной колонны. Приход тепла вычисляют следующим образом:

а) зная количество поступающего сырья  $G_c$  (кг/ч), его температуру  $t$  ( $^{\circ}\text{C}$ ) и, следовательно, энтальпию  $i_t$  (кДж/кг), определяют количество тепла, вносимого сырьем,  $Q_c$  (кДж/ч):  $Q_c = G_c i_t$ ;

б) зная количество подаваемого сжатого воздуха  $g_b$  (кг/ч), его температуру  $t_b$  ( $^{\circ}\text{C}$ ) и теплоемкость  $c$  [кДж/(кг·К)], определяют количество тепла, вносимого сжатым воздухом,  $Q_b$  (кДж/ч):  $Q_b = g_b c t_b$ ;

в) если вводится инициатор окисления, то тепло, вносимое им,  $Q_{ин}$  (кДж/ч) определяют как произведение его количества  $g_{ин}$  (кг/ч) на энтальпию при температуре ввода  $i_t^{ин}$  (кДж/кг):  $Q_{ин} = g_{ин} i_t^{ин}$ ;

г) в приход тепла включается также и тепло экзотермической реакции окисления  $Q_p$  (кДж/ч), определяемое как произведение количества сырья  $G_c$  (кг/ч) на удельную теплоту реакции  $q_p$  (кДж/кг):  $Q_p = G_c q_p$ .

Всего приход тепла составляет (кДж/ч):

$$Q_{прих} = Q_c + Q_b + Q_{ин} + Q_p.$$

Расход тепла включает:

а) тепло  $Q_б$  (кДж/ч), уносимое окисленным битумом, при часовом расходе битума  $g_б$  (кг/ч), температуре в окислительной колонне  $t_{ок}$  ( $^{\circ}\text{C}$ ) и энтальпии битума  $i_{ок}^б$  (кДж/кг):  $Q_б = g_б i_{ок}^б$ ;

б) тепло  $Q_r$  (кДж/ч), уносимое газообразными продуктами окисления в смеси с парами, покидающими окислительную колонну, при количестве водяных паров  $g_{в.п}$  (кг/ч), смеси паров нефтепродуктов и газов  $g_{п}$  (кг/ч), температуре  $t_2$  ( $^{\circ}\text{C}$ ) и теплоемкости  $c_r$  [кДж/(кг·К)]:  $Q_r = g_{п} c_r t_2 + g_{в.п} c_{в.п} t_{в.п}$ ;

в) потери в окружающую среду:  $Q_{пот} = 0,05 Q_{прих}$ .

Всего расход тепла (кДж/ч):  $Q_{расх} = Q_б + Q_r + Q_{пот}$ .

Избыточное тепло, съем которого необходим во избежание подъема температуры продукта в окислительной колонне, определяется как разность:  $Q_{изб} = Q_{прих} - Q_{расх}$ .

Съем избыточного тепла реакции целесообразно осуществлять, снижая температуру поступающего сырья, т. е. уменьшая количество тепла, вносимого сырьем. В этом случае определяют энтальпию сырья  $i_t^c$ , а по ней – температуру сырья по формуле:  $Q_c (i_{ок} - i_t^c) = Q_{изб}$ .

Отсюда (кДж/кг):  $i_t^c = i_{ок} - Q_{изб}/G_c$ .

По  $i_t^c$  находим температуру сырья  $t_c$ .

Съем избыточного тепла возможен подачей воды через распыливатель на верх окислительной колонны. Зная температуру подаваемой воды  $t_b$  и температуру в окислительной колонне, находят энтальпию водяных паров  $i_{в.п}$  и воды  $i_b$ . Расход воды  $g_b$  (кг/ч) можно вычислить по формуле:  $g_b = Q_{изб}/(i_{в.п} - i_b)$ .

Наименее желателен вариант съема избыточного тепла при помощи циркуляции продукта через теплообменники и холодильники: образующаяся при испарении охлаждающей воды накипь ухудшает теплопередачу. При низкой температуре охлаждающей воды теплопередача ухудшается также вследствие загустевания битума.

Известны рекомендации по распылению воды в воздухе, подаваемом в реактор на окисление. Получаемый водяной пар за счет теплового эффекта реакции способствует отгону легких масляных фракций. С понижением их содержания в битуме повышается температура размягчения и понижается пенетрация. Поэтому, если требуется получить битум с высокой пенетрацией при заданной температуре размягчения, не следует съем тепла реакции осуществлять впрыском воды со сжатым воздухом, подаваемым на окисление.

## РАЗНОВИДНОСТИ РЕАКТОРОВ КОЛОННОГО ТИПА

Усовершенствование конструкций реакторов было направлено на интенсификацию контакта между сырьем и воздухом. На 1 кг битума развитая поверхность контакта в современных реакторах достигает до 60–70 м<sup>2</sup>. При этом объем пены становится в 6–10 раз больше по сравнению с объемом жидкого продукта. Сравнение различных конструкций реакторов, а также выбор наиболее эффективного из них имеют большое практическое значение\*. Характеристика работы аппаратов различного типа для получения окисленных битумов приведена в табл. 12. В качестве сырья использовали гудрон из смеси татарских нефтей с температурой размягчения 38 °С; окисление проводится до получения битума БНД-60/90, имеющего  $t_p = 49$  °С ( $\Delta t = 11$  °С).

Как видно, интенсивность окислительной колонны с тарелками по отношению к кубу периодического действия больше в 17 раз, но удельный расход воздуха в 7 раз больше, что является недостатком такой колонны. Хотя интенсивность колонны с тарелками по сравнению с полый больше в два раза, удельный расход воздуха в колонне с тарелками в 9 раз больше. Содержание кислорода в уходящих газах достигает 16%, что приводит к загоранию и вспышке продуктов в окислительной опытно-промышленной колонне с тарелками и не позволяет ее эксплуатировать.

По сравнению со змеевиковым реактором интенсивность окислительной колонны с тарелками почти в 7 раз меньше. Однако, учитывая объем фазоотделителя-испарителя, наличие которого неизбежно при окислении в змеевиковом реакторе, интенсивность процесса в змеевиковом реакторе по сравнению с колонной с тарелками более чем в два раза меньше.

Кратковременная эксплуатация опытно-промышленной установки колонного типа с тарелками (Одесский НПЗ) позволяет сделать следующие выводы.

1. Низкая степень использования кислорода воздуха. Содержание кислорода в газообразных продуктах окисления достигает до 16% против

\* Подробно см. Гун Р. Б. Нефтяные битумы. М.: Химия. 1973. 432 с.

Таблица 12. Характеристика работы аппаратов различных типов для окисления сырья в битумы

Тип реактора	Размеры, м			V, м <sup>3</sup>	Q, г/сут	I*, т/(сут·м <sup>3</sup> )	g <sub>н</sub> , м <sup>3</sup> /т
	D	H	L				
Куб периодического действия	5,4	10		227	158	0,7	80/30
Батарея кубов с перетоком	3	10,65		73	80	1,1	75
Установка без компрессора	2,4		13,6	60	210	3,5	
Змеевиковый реактор	0,147		219	3,62	288	79	60
Полная колонна	3	14,6		102	432	4,2	50
Колонна с ситчатыми тарелками	1,2	14,5		16,4	192	11,7	450/200
Совмещенное окисление в змеевиковом реакторе и колонне	0,147 (3,2)	(14,2)	219	3,62 (111,4)	620	170 (5,4)	55

\* I — интенсивность процесса, или выход битума на 1 м<sup>3</sup> реакционного пространства.

Примечание. Цифры в знаменателе соответствуют удельному расходу воздуха при окислении смеси гудрона с крекинг-остатком (2:1). Цифры в скобках — размеры испарителя и интенсивность с учетом его объема и полного объема реактора вместе с каркасом.

допустимого содержания 2–4%, обеспечивающего безопасность эксплуатации. В связи с этим имеют место большой расход воздуха на окисление, частые загорания продукта внутри колонны (вспышки и хлопки), отложение кокса и высокомолекулярных продуктов на внутренней стенке и тарелках колонны, а также отложения кокса в магистральном трубопроводе.

2. Нестабильность режима работы колонны, что объясняется трудностями управления процессом окисления — поддержания заданного времени окисления сырья, сложностью стабилизации температуры по высоте колонны на тарелках. Требуется также решить вопросы, связанные со съемом тепла реакции по высоте колонны.

## ДВУХСТУПЕНЧАТАЯ СХЕМА ОКИСЛЕНИЯ

На Московском НПЗ был осуществлен переход с одноступенчатой схемы окисления на двухступенчатую. Процесс окисления осуществили в первой колонне (диаметром 3 м, высотой 13 м), причем повысили уровень жидкости так, чтобы полностью исключить газовое пространство. Переточную линию от этой колонны соединили со второй колонной (диаметром 4 м, высотой 13 м) на уровне раздела фаз. Одновременно увеличили расход сжатого воздуха в первую колонну до 4000 м<sup>3</sup>/ч и прекратили подачу его во вторую колонну. Температура окисления поддерживается в интервале 270–290 °С.

Газожидкостная смесь из первой колонны поступает во вторую, где она разделяется на газ и жидкость. Температура в верхней зоне (зоне сепарации) второй колонны снижается до 230–240 °С. В общем производительность колонн по сырью не изменилась (40 м<sup>3</sup>/ч), но в результате повышения температуры окисления и высоты рабочей зоны содержание

кислорода в газах снизилось до 5% (об.). Температура размягчения битумов из того же сырья повысилась незначительно на 2–3 °С.

В окислительных колоннах на Московском НПЗ часто предварительно окисляется сырье – гудрон и затем доокисляется в кубах-окислителях периодического действия с получением товарных битумов. Таким образом, используется резерв кубы-окислители, хотя энергетические затраты несколько увеличиваются.

## ОБЩИЕ ВОПРОСЫ ТЕХНИКИ БЕЗОПАСНОСТИ

**Охрана окружающей среды.** Для снижения количества паров и газов, выходящих с битумной установки, предусмотрен монтаж конденсатора смещения (скруббера). В результате контакта воды с продуктом конденсируются частично пары воды, нефтепродуктов и низкомолекулярных спиртов, кислот, альдегидов, кетонов, сернистых и других соединений. В виде «черного контакта» конденсат выводится из конденсатора смещения и используется в качестве компонента печного топлива. При сжигании газа образуются безвредные оксиды и вода. Таким образом предотвращается загрязнение воздушного бассейна. Конденсат поступает в ловушку, где из него улавливаются нефтепродукты, а вода поступает в узел обратного водоснабжения.

Опыт эксплуатации кубов-окислителей при получении высокошлавких битумов с целью устранения взрыво- и пожароопасности показал, что подача водяного пара в газовое пространство куба-окислителя должна быть не менее 35% (об.) в смеси с воздухом при равномерном распределении по всему объему газового пространства. Это способствует подавлению процессов горения, снижению коксования, стабилизации и безопасному ведению технологического процесса. Распределительное устройство (6 распределительных головок) монтируется равномерно по окружности на расстоянии 1 м, 0,3–0,4 м над уровнем жидкости. Концентрация кислорода в газах окисления около 9% (об.), а температура жидкой и газовой фаз 288 и 194 °С соответственно.

Обслуживающий персонал должен быстро различать трубопроводы, находить нужный, определять его назначение и направление движения в нем жидкости, паров и их смеси. Это особенно необходимо при аварийных ситуациях. Для этого применяются бирки с подписями на трубопроводах, на арматуре (задвижек и вентилей). Необходимо тщательное повседневное наблюдение за состоянием поверхности трубопроводов, сварных швов, фланцевых соединений, изоляции и антикоррозионного покрытия.

**Печи для дожигания газообразных продуктов окисления.** В последние годы с целью предотвращения загрязнения атмосферы после отделения углеводородов и воды газы сжигают в специальных печах. Сжигание газообразных продуктов окисления при температуре 700–750 °С и времени пребывания не менее 0,3 с обеспечивает полное сгорание органических примесей.

На Московском НПЗ газообразные продукты окисления сжигают в печи с двухступенчатой топкой циклонного типа (конструкция Киевского

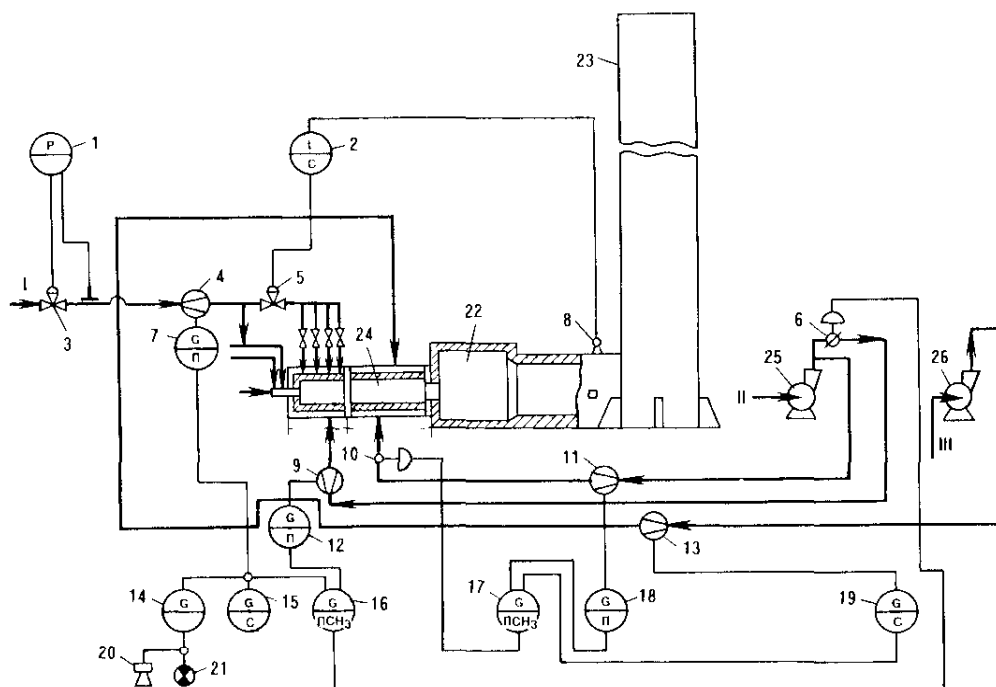


Рис. 48. Схема двухступенчатой циклонной топки:

1 датчик давления и регулирующий блок с местным заданием; 2 потенциометр; 3, 5 регулирующие клапаны; 4, 9, 11, 13 диафрагмы; 6, 10 регулирующие заслонки; 7, 12, 18, 19 дифманометры; 8 термометр; 14 вторичный прибор с блоком суммирования и регулирующим блоком; 15 указывающий счетчик; 16, 17 вторичные приборы с регулирующим блоком; 20 звуковая сигнализация; 21 световая сигнализация; 22 борн; 23 дымовая труба; 24 двухступенчатая топка; 25, 26 вентиляторы;  
 I — топливный газ; II — воздух; III — газообразные продукты окисления после скруббера

филиала ВНИИПКнефтехим). Схема печи приведена на рис. 48. Газы окисления с температурой 100–150 °С выходят из печи сверху и поступают на прием дымососа (либо направляются в вытяжную трубу диаметром 0,6 м и высотой 25 м) и под давлением 20–40 кПа (150–300 мм вод. ст.) подаются во вторую ступень двухступенчатой циклонной топки. Здесь они смешиваются с горячими газами из первой ступени и с воздухом, подаваемым во вторую ступень, и полностью сгорают. Продукты сгорания при 750–800 °С выводятся в атмосферу через дымовую трубу 23 (диаметром 1,5 м и высотой 25 м). Для продувки системы и для паротушения в первую ступень топки и в линию газов «отдува» подается острый водяной пар. По данным ВНИИПКнефтехим, при сжигании 8000 м<sup>3</sup>/ч вредных газов в двухступенчатой циклонной топке диаметром 0,8 м при температуре 800–900 °С концентрация вредных примесей в воздухе становится ниже допустимой санитарной нормы. Температура газов, направляющихся из окислительных аппаратов до печи дожигания, должна быть не ниже 140–160 °С во избежание конденсации паров воды и, как следствие, коррозии труб и скрубберов (сепараторов).

**Аварийные случаи и способы их устранения.** Ниже приводятся аварийные случаи и способы их ликвидации обслуживающим персоналом.

Описание неполадок	Причина	Способ устранения
Прекращение подачи сырья, топлива, воздуха или воды.	Неисправность на линии трубопроводов	Установку вывести на горячую циркуляцию

Описание неполадок	Причина	Способ устранения
Прекращение подачи пара	То же	Прекратить подачу сжатого воздуха в реакторы, потушить форсунки, промыть трубопроводы мазутом
Повышение температуры на выходе из реактора или с верха испарителей	Избыток сжатого воздуха	Уменьшить расход сжатого воздуха в реакторы, уменьшить подачу топлива на форсунки, увеличить циркуляцию
Течь в ретурбендах	Пронуск продукта в вальцовке или пробках	Прекратить подачу сжатого воздуха в реакторы, подкасить форсунки, продуть змеевиковый реактор колонного типа сухим паром, промыть насосы и трубопроводы мазутом
Остановка циркуляционных насосов	Неисправность в насосе	Прекратить подачу сжатого пара, уменьшить подачу топлива на форсунки, перевести установку на циркуляцию одним циркуляционным насосом
Остановка насоса для откачки продукта	То же	Перевести откачку готового битума из испарителей одним насосом
Прекращение подачи топливного газа	Отсутствие газа	Вывести установку на циркуляцию, промыть мазутом насосы для откачки битумов
Повышение уровня жидкой фазы в колонне и в испарителях выше нормы	Малое число ходов насоса откачки битума или остановка насоса	Принять меры к восстановлению нормальной работы насоса
Отсутствие дренажа воды из скруббера	Забивка выхода из скруббера	Перевести установку на циркуляцию, прочистить дренаж скруббера (трубопровод на сбросе)
Выбило прокладку во фланцевом соединении трубопровода	Износ прокладки или повышение давления в трубопроводе	Отключить аварийный участок, провести ремонт
Загорание продукта в аппаратах (в реакторах, в испарителях)	Прекращение рециркуляции	Прекратить подачу сжатого воздуха, принять меры к восстановлению циркуляции, понизить подачу топлива к форсункам, подать водяной пар к месту загорания
Перелив битума из резервуара	Ослабление контроля	Прекратить залив емкости, принять меры к откачке продукта из емкости, убрать разлитый продукт
Загорание продукта из ретурбендов	Ослабление соединений	Подать водяной пар для паротушения в ретурбендную коробку
Сброс циркуляционного насоса	Отсутствие сырья, уровень в сырьевом резервуаре ниже нормы; подкачка легкого продукта вместо мазута	Прекратить подачу сжатого воздуха в реакторы, уменьшить подачу топлива в форсунки и принять меры к восстановлению циркуляции продукта



Описание неполадок	Причина	Способ устранения
Погасла печь дожига газов	Отсутствие газа	Отвести газообразные продукты окисления из скруббера или конденсатора смещения в атмосферу, принять меры к розжигу печи
Повышение температуры верха испарителя	Избыток сжатого воздуха	Уменьшить расход сжатого воздуха, увеличить рециркуляцию
Загорание отложений в переточной трубе	Большое содержание свободного кислорода	Подать водяной пар во внутреннюю часть переточной линии, принять меры к уменьшению содержания кислорода до 4% (масс.)

**Порядок включения подачи сжатого воздуха на окисление сырья.** При пуске битумной установки после ремонта или ликвидации аварий и неполадок включают подачу сжатого воздуха. Во избежание переброса продукта через переточную трубу в атмосферу в конденсатор смещения (скруббер) либо в печь дожига сжатый воздух подается постепенно и плавно. Предварительно перед подачей сжатого воздуха следует убедиться в том, что в воздушной магистрали отсутствует вода, которая может быть причиной вспенивания сырья в реакторе и, как следствие, выброса продукта (особенно это наблюдается при большой влажности атмосферного воздуха). Кроме того, из реактора нужно удалить конденсат (воду), для чего на воздушном стояке открывают вентиль, расположенный на воздушной линии внизу. Удаляют конденсат в течение 2-5 мин, при этом задвижка на воздушном стояке должна быть закрытой, а после продувки вентиль закрывают. Задвижку на стояке плавно открывают вначале на 0,25 оборота маховика, затем на 0,5 оборота и так далее до достижения требуемого расхода сжатого воздуха в зависимости от природы сырья, состава гудрона, глубины окисления и требуемой марки битума. Одновременно наблюдают за температурой в реакторе с постепенным ее повышением до заданной по технологической карте с интенсификацией процесса. Наблюдают за показаниями вторичных приборов по измеряемым показателям расхода сжатого воздуха, температуры реактора, температуры сырья, товарного битума и др.

### **ЛОКАЛЬНЫЕ УСТАНОВКИ КОЛОННОГО ТИПА НИЗКОЙ ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОСТИ НА МЕСТАХ ПОТРЕБЛЕНИЯ БИТУМОВ**

Часто окисленные битумы потребители получают сами на локальных низкопроизводительных установках периодического и непрерывного действия с огневым или электрическим подогревом, в том числе бескомпрессорного и колонного типов. Они обладают низкими технико-экономическими показателями. Наиболее прогрессивными являются установки колонного типа (Сн204), которые целесообразно сооружать и внедрять. Установка состоит из узла подогрева сырья, в том числе за счет регенерации тепла получаемых битумов в теплообменниках, а также использования тепла реакции, реактора колонного типа.

Основные размеры реакторов и показатели работы битумных установок колонного типа сравнительно малой мощности приведены в

Таблица 13. Показатели работы битумных установок  
 колошного типа для сравнительно малой производительности  
 Температура в нижней части колонны 250 °С, в верхней части – 200 °С,  
 общая высота колонны 20 м

Диаметр колонны, марка битума	Производительность			Расход воз- духа, м <sup>3</sup> /т	Температура сырья на входе, °С
	т/ч	т/сут	тыс. т/год		
Диаметр 0,8 м:					
БНД-90/130	1,48	35,5	10,7	75,5	160
БНД-60/90	1,02	24,6	7,28	62,4	176
БНД-40/60	0,89	21,6	6,45	64,0	170
Диаметр 1,0 м:					
БНД-90/130	2,33	55,9	16,78	119,0	188
БНД-60/90	1,75	42,0	12,70	107,0	176
БНД-40/60	1,40	33,4	10,0	99,5	170
Диаметр 1,2 м:					
БНД-90/130	3,330	79,9	28,98	170	180
БНД-60/90	2,50	60	18,0	152	175
БНД-40/60	2,0	48,0	14,5	143	170
Диаметр 1,4 м:					
БНД-90/130	4,54	109,0	32,7	232	188
БНД-60/90	3,40	81,8	24,60	209	176
БНД-40/60	2,72	65,4	19,60	195	170
Диаметр 1,6 м:					
БНД-90/130	5,90	141,6	42,5	295	188
БНД-60/90	4,46	207,0	32,10	273	176
БНД-40/60	2,57	85,7	25,7	255	170
Диаметр 1,8 м:					
БНД-90/130	7,40	178,5	53,81	274	180
БНД-60/90	5,64	135,4	40,60	346	176
БНД-40/60	4,51	108,2	32,40	322	176
Диаметр 2,0 м:					
БНД-90/130	3,23	221,5	66,41	461	188
БНД-60/90	6,97	167,3	50,20	427	176
БНД-40/60	5,56	133,0	40,1	400	170

табл. 13. Такие установки внедряются близко к потребителям битумов и обычно привязываются к асфальтобетонным заводам (АБЗ). Реактор (окислительная колонна) изготавливается из труб различных диаметров от 0,8 до 2 м (можно использовать списанные с эксплуатации аппараты – эвапораторы, цилиндрические емкости, газосепараторы, ректификационные колонны и др.), работавшие до этого при избыточном давлении более 0,07 МПа. В расчетах для всех реакторов принята одинаковая высота 20 м (15 м полезной и 5 м высота газового пространства), отношение  $H/D > 4$ . В табл. 13 для сравнения приведена характеристика работы битумных установок при переработке остатков смеси татарских нефтей с температурой размягчения 28–32 °С. Зная необходимую производительность, подбирают диаметр реактора с учетом марки битумов, а зная диаметр труб (реактора), можно определить производительность битумной установки.

При переработке остатков смеси западносибирских нефтей ( $t_p = 18-22$  °С) вначале по таблице для остатков смеси татарских нефтей

находят производительность и понижают ее в два раза. Мощность локальных битумных установок от 3 до 125 тыс. т в год (средняя – 15 тыс. т в год против 250 тыс. т в год на НПЗ).

На Полоцком НПЗ успешно работают окислительные колонны, уровень жидкой фазы в которых поддерживается равным 17,8 м, общий расход воздуха – до 2250 м<sup>3</sup>/ч. Производительность колонны (диаметром 3,4 м, общей высотой 23 м и полезной высотой 17,8 м) по сырью – гудрону ромашкинской нефти с температурой размягчения 40 °С для выработки битумов марок БНД-40/60 – 38–40 т/ч, БНД-60/90 – 40–46 т/ч, БНД-90/130 – 45–52 т/ч. Производительность окислительной колонны на 250–300% превышает производительность трубчатого реактора.

На Киришском НПЗ проведены исследования по повышению эффективности процесса окисления сырья в битумы на реакторах колонного типа диаметром 3,4 м, рабочей высотой 14–16 м при подаче воздуха 3800 м<sup>3</sup>/ч; нагрузка по воздуху 15 м<sup>3</sup>/(м<sup>2</sup>·мин), температура процесса 280 °С. При этом содержание кислорода в уходящих газах составило 2–4% (об.). Эффективность процесса увеличена в 4 раза.

Вынос битума с газообразными продуктами в зависимости от различных нагрузок окислительных колонн по воздуху составляет:

Нагрузка по воздуху, м <sup>3</sup> /(м <sup>2</sup> ·мин)	5	9	12	15
Содержание битума в отгонс, % (масс.)	0	2	8	11
Вынос битума, % (масс.) на сырье	0	0,02	0,08	0,10

Эксплуатация окислительной колонны на Ново-Уфимском НПЗ показала, что товарные свойства строительных битумов незначительно изменяются с повышением температуры окисления гудронов смеси западносибирских и туймазинской нефтей от 270 до 290 °С и что одновременное повышение температуры окисления от 270 до 290 °С и увеличение подачи сжатого воздуха на окисление в реактор колонного типа от 3 до 5 м<sup>3</sup>/(м<sup>2</sup>·с) на 1 м<sup>2</sup> сечения колонны позволяет интенсифицировать процесс и увеличить производительность установки на 30% практически при сохранении качества получаемых строительных битумов.

Тепло реакции окисления сырья в битумы может быть использовано на нагрев сырья, подаваемого при более низкой температуре. Возможен и съем тепла реакции в теплообменниках теплоносителем для обогрева коммуникаций и емкостей, а тепло дымовых газов печи термического обезвреживания газов окисления для выработки водяного пара или протеплофикационной воды. Использование тепла приобретает большое значение на установках производительностью по битуму 500–1000 тыс. т в год и более. Применение окислительных колонн в производстве битумов в ПО «Куйбышевнефтеоргсинтез» сократило трудоемкость обслуживания установки, резко увеличило объем выработки окисленных битумов и повысило их качество.

## ДРУГИЕ СПОСОБЫ ПРОИЗВОДСТВА ОКИСЛЕННЫХ БИТУМОВ

### ПОЛУЧЕНИЕ БИТУМОВ ИЗ ОСТАТКОВ ПРОЦЕССА ДЕАСФАЛЬТИЗАЦИИ

Основное назначение процесса деасфальтизации — очистка масел от асфальтено-смолистых веществ. В то же время этот процесс имеет большое значение и является перспективным для производства битумов, так как позволяет выделять желаемые асфальтено-смолистые компоненты и путем компаундирования (до и после окисления) регулировать в нужном направлении состав и свойства товарного битума.

Свойства битума, полученного методом экстракции растворителями, зависят от свойств исходного сырья, растворителя и от условий процесса — температуры, давления, соотношения сырье : растворитель. При использовании в качестве растворителя жидкого этана осаждается сравнительно большое количество очень мягкого битума. При использовании жидкого бутана получают небольшой выход битума, но с высокой температурой размягчения. Жидкий пропан занимает промежуточное положение и является наиболее эффективным растворителем как с технологической, так и с экономической точки зрения, что и обеспечило ему широкое распространение в промышленной практике по сравнению с другими углеводородами.

При помощи деасфальтизации пропаном в зависимости от состава сырья и технологических условий можно получать от 30 до 70% (масс.) масел и от 70 до 30% (масс.) битума на исходное сырье. Современные процессы деасфальтизации пропаном характерны применением многоступенчатой схемы с использованием непрерывнодействующих противоточных экстракционных колонн. Такие колонны нашли широкое применение в различных процессах экстракции жидкими растворителями. Давление в колонне поддерживается в пределах 3,7–4,0 МПа, температура наверху колонны 75–85 °С, внизу 50–60 °С, объемное соотношение пропан : сырье (4–6) : 1. Схема установки деасфальтизации пропаном приведена на рис. 49. Сырьем служат остатки вакуумной перегонки

мазута, в большинстве случаев соответствующие по свойствам мягкому битуму с высокой пенетрацией. Из него выделяют масляные компоненты, получая битум с малым содержанием масел и небольшой

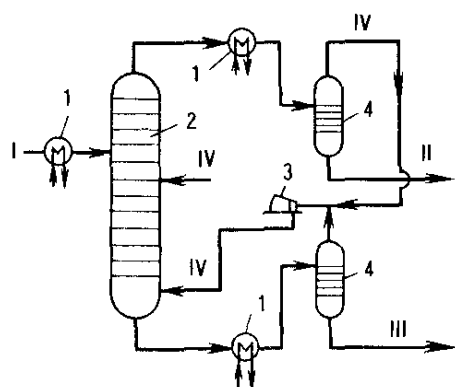


Рис. 49. Схема установки деасфальтизации пропаном:

1 — подогреватель; 2 — экстракционная колонна; 3 — пропановый компрессор; 4 — испаритель;  
I — гудрон; II — деасфальтизат; III — асфальт деасфальтизации; IV — пропан

пенетрацией. Асфальт деасфальтизации, несмотря на большой выход до 70% (масс.), является отходом в производстве остаточных масел.

Состав и свойства асфальта деасфальтизации меняются в широких пределах в зависимости от требований, предъявляемых к качеству деасфальтизата, что затрудняет практическое использование асфальта деасфальтизации для получения битумов требуемых свойств. В связи с этим асфальт деасфальтизации обычно применяют как компонент [содержание в смеси не более 30% (масс.) битумов] либо подвергают окислению с последующим разжижением [содержание асфальта деасфальтизации в этом случае может быть более 30% (масс.)]. Можно использовать асфальты деасфальтизации для получения дорожных битумов по ГОСТ 22245-76 путем их окисления, компаундированием асфальтов деасфальтизации с прямогонным гудроном, а также с последующим окислением смеси и глубоким окислением асфальта деасфальтизации до температуры размягчения 100 °С с последующим разжижением гудроном. Возможно получение дорожных битумов окислением маловязкой смеси асфальта деасфальтизации пропаном гудронов волгоградской и шаимской нефтей, имеющей температуру размягчения 20 °С, и БН-60/90 (по ГОСТ 22245-76) с улучшенными адгезионными свойствами. Для получения улучшенных дорожных битумов переокисленный асфальт разбавляют нефтяными остатками гудроном ( $V_{80} = 20-40$  с) в количестве 50-75% (масс.) и экстрактом селективной очистки масел ( $v_{100} = 40$  мм<sup>2</sup>/с) в количестве 30-50% (масс.) в зависимости от заданной марки битума. Асфальт деасфальтизации используют также для приготовления эмульсионных и разжиженных битумов.

В литературе описана установка деасфальтизации пропаном гудрона для получения битума с пенетрацией при 25 °С в пределах (30-200)·0,1 мм и высокой растяжимостью. По качеству получаемого асфальта на этой установке регулируют температуру в экстракционной колонне.

Асфальт деасфальтизации в отличие от остаточных и окисленных битумов из одной и той же нефти содержит меньше твердых парафинов. Температура размягчения, плотность, коксуемость и содержание серы в асфальтах деасфальтизации первой и второй ступеней выше таковых для исходного гудрона. Содержание парафино-нафтеновых и легких ароматических соединений меньше, а смол и асфальтенов выше в асфальтах деасфальтизации первой и второй ступеней по сравнению с содержанием этих компонентов в исходном гудроне. Асфальты деасфальтизации гудронов из западносибирских нефтей имеют плотность 1000-1042 кг/м<sup>3</sup>, содержат 2,9-3,1% (масс.) серы, обладают сравнительно низкими температурой размягчения (26-32 °С) и коксуемостью (17-18%). В них содержится почти вдвое меньше асфальтенов, чем в асфальтах из гудронов татарских и башкирских нефтей.

При одинаковой температуре размягчения асфальты из мазута нефтей Среднего Востока обладают более высокой пенетрацией по сравнению с асфальтами из гудрона нефтей Жирновского месторождения. Свойства нагилениелского остаточного битума и асфальта деасфальтизации пропаном этого битума приведены ниже:

	Остаточный битум	Асфальт деасфальтизации
Температура, °С:		
размягчения	72	74
хрупкости	0	+13
Пенетрация при 25 °С, 0,1 мм	19	9
Растяжимость при 25 °С, см	9	0
Плотность при 25 °С, кг/м <sup>3</sup>	1053	1079
Содержание парафина, % (масс.)	1,6	0,8

Изменяя условия пропановой экстракции, можно получать продукт различных свойств – от дорожного до строительного битума.

Представляет интерес применение и таких растворителей, как пентан и бензин. Так, предложен способ получения битумов, заключающийся в осаждении асфальтенов пентаном (соотношение пентан : сырье - фракция 300 °С составляет 4,8 ÷ 8,5 : 1), смешении полученных асфальтенов с новой порцией нефтяного остатка и перегонке смеси. Остаток перегонки представляет собой битум. Деасфальтизации бензином были подвергнуты асфальты, полученные деасфальтизацией пропаном гудронов туймазинской и усть-балыкской нефтей с получением асфальтенового остатка и смол. Асфальтеновый остаток имеет температуру размягчения 134–200 °С, молекулярную массу 1390–5200, плотность 1120–1180 кг/м<sup>3</sup>; смолы – температуру размягчения 33–35 °С, молекулярную массу 680–960, плотность 1010–1050 кг/м<sup>3</sup>, температуру хрупкости от –6 до +11 из туймазинской нефти и от 0 до –19 °С из усть-балыкской. Полученные продукты – асфальтены и смолы – можно использовать как компоненты компаундированных битумов.

### ПОЛУЧЕНИЕ БИТУМОВ ИЗ ЭКСТРАКТОВ СЕЛЕКТИВНОЙ ОЧИСТКИ СМАЗОЧНЫХ МАСЕЛ

Экстракты селективной очистки смазочных масел такими растворителями, как, например, фенол и фурфурол, служат для получения битумов. Экстракционные битумы благодаря своим специфическим свойствам, обусловленным составом, применяют главным образом как компонент товарных битумов либо для получения специальных сортов битума. Их свойства зависят от природы исходного сырья, типа растворителя и глубины очистки. Характеристика экстрактов селективной очистки фенолом масляных фракций восточных нефтей приведена ниже (числитель – дистиллятные, знаменатель – остаточные):

Фракция	$\rho_{20}$ , кг/м <sup>3</sup>	$\nu_{100}$ , мм <sup>2</sup> /с	Коксусность, % (масс.)
Из сернистых смолистых нефтей	973,3	11,15	0,78
	988,3	52,13	4,10
Из малосернистых малосмолистых нефтей	966,9	11,92	0,98
	979,2	52,0	2,53

Экстракт IV фракции фенольной очистки дистиллятов усть-балыкской нефти имеет плотность 961,4 кг/м<sup>3</sup>, вязкость при 100 °С 6,5 мм<sup>2</sup>/с и

содержит [% (масс.)]: парафино-нафтенных 41,3, ароматических 52, смол 6,7. Экстракт остаточный той же нефти имеет плотность 984,7 кг/м<sup>3</sup>, вязкость при 100 °С – 22,5 мм<sup>2</sup>/с и содержит [% (масс.)]: парафино-нафтенных 21,8, ароматических 64, смол 14,2.

Окислением жидких и полужидких экстрактов селективной очистки масел при 250–300 °С кислородом воздуха можно получать битумы с различными (до 160 °С) температурами размягчения. При помощи вакуумной дистилляции из экстракта селективной очистки смазочных масел можно вырабатывать соответствующий экстракционный битум. В зависимости от степени дистилляции и концентрации остатка получают битумы различной консистенции. Мягкие остаточные битумы можно затем использовать как сырье для получения окисленных битумов. Свойства битумов, полученных из экстрактов селективной очистки масел матченской и липенской нефтей путем дистилляции и продувки воздухом, приведены ниже (остаток дистилляции экстрактов имеет плотность 1030 кг/м<sup>3</sup> и  $t_p = 29$  °С):

Плотность при 20 °С, кг/м <sup>3</sup> Температура, °С: размягчения хрупкости Пенетрация при 25 °С, 0,1 мм Растяжимость при 25 °С, см	Окисленные экстракты			
	1030	1046	1046	1046
	55	42	58	69
	+10	–9	–2	+3
	22	80	17	9
	100	100	56	5

Как видно, температура хрупкости и растяжимость окисленных экстрактов ниже, чем остатков вакуумной перегонки тех же экстрактов. Свойства битумов, полученных окислением остатка вакуумной перегонки экстракта селективной очистки масел из ромашкинской нефти ( $t_p = 34$  °С), приведены ниже:

Температура, °С: размягчения хрупкости Пенетрация при 25 °С, 0,1 мм Растяжимость при 25 °С, см Содержание парафина, % (масс.)	58	77	84	109
	+1	+13	+18	+30
	20	5	4	1
	100	0	0	0
	1,2			1,0

Для таких битумов характерны высокая температура хрупкости и низкие пенетрация и растяжимость.

## ПОЛУЧЕНИЕ БИТУМОВ ИЗ КРЕКИНГ-ОСТАТКОВ

Возможность получения битумов из крекинг-остатков отмечена во многих работах. А. М. Равикович и Г. Е. Пресси указывают, что битумы из крекинг-остатков – это твердые хрупкие вещества с низким индексом пенетрации (от –3 до –5), пониженной растяжимостью, высокой плотностью и неполной растворимостью в тетрахлориде углерода. Цвет этих битумов от коричневатого-черного до черного. В результате старения яркий цвет переходит в тусклый. Физико-химические свойства битумов из крекинг-остатков следующие:

Плотность при 20 °С, кг/м <sup>3</sup>	900	1120
Пенетрация при 25 °С, 0,1 мм	50	100
Растяжимость при 25 °С, см	2	26
Температура, °С:		
размягчения (по Кремеру Сарнову)	32	52
вспышки	171	288
воспламенения	204	343
Потеря массы (160 °С, 5 ч), % (масс.)	1	20
Коксуемость, % (масс.)	15	20
Растворимость, % (масс.):		
в сероуглероде	98	
в лигроине (при 31 °С)	80	99
Содержание, % (масс.):		
карбенов	До 3	
минеральных веществ	0,5	
серы	До 5	
кислорода	До 3	
твердых парафинов	До 15	
насыщенных соединений	30	90
непросульфированного остатка	90	100
омыляемых веществ	До 5	

Свойства остатков, полученных в результате термического крекинга нефтяных остатков с последующими перегонкой с водяным паром (I) и окислением при 232 °С кислородом воздуха (II), приведены ниже:

	I	II
Пенетрация при 25 °С, 0,1 мм	105	93
Растяжимость при 25 °С, см	40	11,3
Температура размягчения, °С	51	63
Растворимость, % (масс.):		
в сероуглероде	100	100
в тетрахлориде углерода	99,3	99,5

При окислении можно получать битум с более высокой температурой размягчения (63 °С), крекинг-остаток почти полностью растворим в сероуглероде и углероде; растяжимость обоих крекинг-остатков сравнительно низкая. При использовании одного и того же сырья с повышением давления при термическом крекинге содержание асфальтенов в крекинг-остатке повышается.

При высоких температуре и давлении термического крекинга остатки обладают следующими особенностями.

1. С повышением температуры, давления и продолжительности процесса крекинга одного и того же сырья содержание асфальтено-смолистых веществ в крекинг-остатке увеличивается.

2. Остатки термического крекинга обладают большими плотностью и чувствительностью к изменениям температуры и меньшей вязкостью по сравнению с остаточными битумами той же температуры размягчения — чувствительность к изменениям температуры высокоплавких битумов из крекинг-остатков можно улучшить добавлением крекинг-остатков, полученных при крекинге газойлевых фракций и нефтей.

3. Битумы, полученные из крекинг-остатков, менее растворимы в растворителях, чем остаточные битумы; они нестабильны, обладают низкой сопротивляемостью к окислению и старению благодаря наличию непредельных соединений и значительного количества свободных ра-



дикалов. По ряду физических свойств такие битумы похожи на каменноугольный пек, хорошо смешиваются с каменноугольными смолами процессов коксования и полукоксования.

Путем подбора сырья и соответствующего режима можно получать окисленные битумы, удовлетворяющие техническим требованиям ГОСТа по всем показателям, с хорошей адгезией и высокой пенетрацией при низких температурах. Однако вследствие быстрого старения таких битумов срок службы асфальтобетонных покрытий, приготовленных из них, невелик.

Повышение содержания крекинг-остатка сверх 50% заметно увеличивает содержание асфальтенов, карбенов и карбоидов. Применение в качестве сырья для битумной установки смеси гудрона и крекинг-остатка туймазинской и ильской нефтей после вакуумной перегонки в соотношении 1:1 сокращает почти в 2 раза продолжительность окисления и в 2,5–3 раза – расход воздуха по сравнению с получением окисленных битумов той же марки из гудрона.

### ПОЛУЧЕНИЕ БИТУМОВ ИЗ КИСЛОГО ГУДРОНА

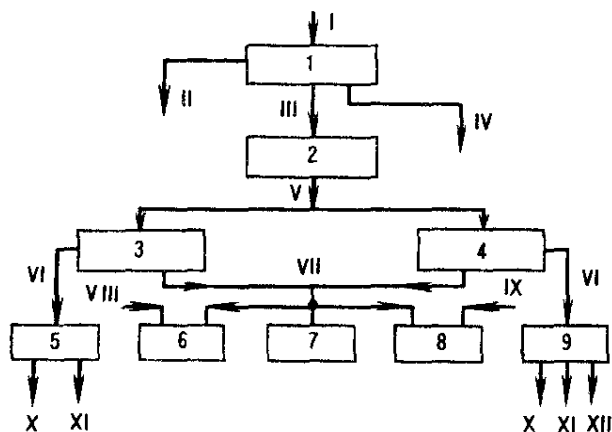
Битумы из кислого гудрона вырабатывают в значительно меньших количествах, чем другие. Кислый гудрон образуется в результате сернокислотной очистки различных нефтяных дистиллятов. Некоторые битумы получают при перегонке нефтей, содержащих значительное количество нафтеновых кислот, в присутствии гидроксида натрия.

Схема производства битумов из кислого гудрона приведена на рис. 50. Кислые гудроны от сернокислотной очистки лигроина, керосина и дистиллятов смазочных масел обрабатывают в мешалке водой, воздухом и паром. В результате более легкие масляные составляющие концентрируются в верхней части аппарата, кислота осаждается в нижней части, а асфальтено-смолистые вещества остаются посередине. Последние могут быть различной консистенции – от мягких до твердых при обычной температуре. Более легкие масла удаляются выпариванием. Остаток промывается водой и перегоняется с перегретым водяным паром до получения битума требуемой консистенции.

Рис. 50. Схема производства битумов из кислого гудрона:

1 обработка паром либо горячей водой; 2 эмульгирование с гидроксидом натрия с образованием сульфатов при 32,2–65,6 °С при перемешивании; 3 разрушение эмульсии нагревом до 100 °С и отстаивание; 4 разрушение эмульсии добавлением бензола и окислением кислородом воздуха и отстаивание; 5 отстаивание; 6 осаждение сульфата алюминия; 7 выпаривание и извлечение сульфата из остатка при помощи спирта; 8 осаждение сульфокислот; 9 перегонка;

I кислый гудрон; II – верхний слой (тощенный дистиллят); III – средний слой (асфальтено-смолистые вещества); IV – нижний слой (раствор в кислоте); V – эмульсия; VI – верхний слой; VII – нижний слой; VIII – квасцы; IX – серная кислота; X – масла; XI – битум; XII – бензол



Битумы из кислых гудронов можно получать нагреванием последних до 250 °С при перемешивании с равным количеством остаточного битума крекинг-остатка либо с добавлением 1-5% легкого газойля и канифоли, а также перегонкой кислого гудрона, разбавленного дегтем.

Особенностями свойств битумов из кислого гудрона являются: высокая чувствительность к изменениям температуры, высокое содержание серы и кислорода и малое парафина в отличие от остаточных битумов из нефтей смешанного основания, исключительно малое содержание насыщенных соединений, сравнительно большое содержание сульфированных остатков (что отличает эти битумы от пеков), большая растворимость в лигроине в отличие от остаточных битумов такой же твердости и температуры размягчения, наличие до 0,25% (масс.) свинца, попадающего в битум из свинцовых емкостей, применяемых при сернокислотной очистке.

Битумы из кислого гудрона обладают значительно меньшей погодостойкостью, чем природные асфальты, окисленные и остаточные битумы той же температуры размягчения, одинаковой погодостойкостью с пеком из угля и более высокой, чем у торфяного и древесного пека. На практике битумы из кислого гудрона в чистом виде не применяют. Добавлением кислого гудрона к остаточным и окисленным битумам можно повысить растяжимость битумов при низких температурах. Продукт с высокой температурой размягчения может быть получен обработкой кислого гудрона пропаном при 32-46 °С.

Нагревом битума из кислого гудрона с серой, окисляющим агентом или фурфуролом превращают его в резиноподобный материал. Добавкой 20-30% (масс.) окисленного кислого гудрона к битумам из западносибирской нефти были получены товарные битумы марок БНД-60/90, БНД-90/130 и БНД-130/200 по ГОСТ 22245-76.

## ПОЛУЧЕНИЕ КОМПАУНДИРОВАННЫХ БИТУМОВ

Смещением (или компаундированием) битумов различных свойств и природы добиваются изменения их основных физико-химических характеристик. При смешении битумов наблюдается аддитивность только по температуре размягчения. Существует закономерность и в изменении пенетрации для смеси битумов одинаковых типов. Кривые зависимости пенетрации смеси таких битумов от пенетрации и содержания составляющих их компонентов показаны на рис. 51. В случае смешения остаточных битумов, полученных из одного и того же сырья, пенетрация компаундированного битума  $P_{см}$  (0,1 мм) вычисляется по формуле:

$$P_{см} = 0,94 (P_p C_p + P_b C_b),$$

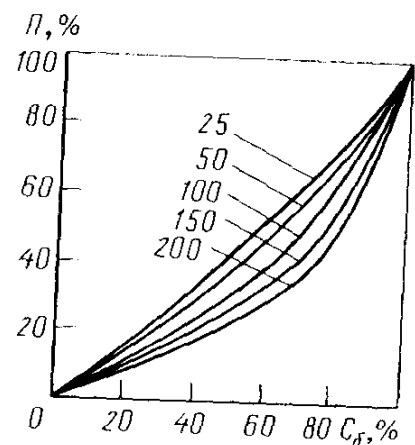
где  $P_p$ ,  $P_b$  – пенетрация разжижителя и высокоплавкого битума соответственно, 0,1 мм;  $C_p$ ,  $C_b$  – содержание разжижителя и высокоплавкого битума соответственно, % (масс.).

При смешении битумов с различной коллоидной структурой возможны значительные отклонения, и это уравнение применять нельзя.

Из битумов различных типов получают смеси, свойства которых не имеют ярко выраженной зависимости от свойств составляющих их

Рис. 51. График для расчета пенетрации смеси двух битумов одинакового типа:

$P$  — пенетрация смеси, % от максимальной;  $C_1$  — содержание в смеси битума с высокой концентрацией, % (масс.); цифры у кривых — разница в пенетрации, 0,1 мм



компонентов. Смешение ведут при помощи растворителей, сплавлением, эмульгированием и другими методами, придерживаясь следующих правил. Смешиваемые компоненты должны быть близки по величине поверхностного натяжения. Дегти и пеки, содержащие фенолы, не должны смешиваться с природными битумами, нефтяными битумами, асфальтитами.

Полноту смешения битумов проверяют по температуре размягчения смеси: если температура размягчения смеси соответствует среднему арифметическому значению температур размягчения составляющих компонентов, значит произошло полное смешение. В противном случае смесь расслаивается, т.е. произошло неполное смешение (так называемое правило Абрагама). Разнородность слоя, подтеки, частицы, выделившиеся из смеси, и сгустки свидетельствуют о неполном смешении. Известно, что асфальтены глубокоокисленных битумов и крекинг-остатков склонны к образованию карбенов, а мальтены гудронов более склонны к окислению (старению), чем мальтены окисленных битумов. Поэтому при получении компаундированных битумов доля глубокоокисленных битумов и крекинг-остатков, а также гудрона в смеси должна быть минимальной при получении наиболее тепло- и морозостойких битумов, обладающих хорошей адгезией и когезией.

Смешение — это процесс вторичной переработки битумов, осуществляемый как на битумной, так и на установке компаундирования, а также на месте потребления. Полученный одним из рассмотренных выше способов (перегонкой, окислением, экстракцией, деасфальтизацией) битум не всегда удовлетворяет требованиям по всем показателям качества, предъявляемым к товарному продукту. В таких случаях довести битум до требуемого качества можно, смешивая битумы разных происхождения, консистенции или способов получения или смешивая битум с каким-либо нефтепродуктом. За рубежом в последнее время компаундированием нефтяных остатков все больше производят дорожные битумы, предложен непрерывный способ смешения трех и более компонентов битума в потоке.

Известно о значительном повышении качества окисленных нефтяных битумов при добавлении к ним разжижителей. Путем подбора состава и оптимальной структуры битума можно развить наиболее хорошие его свойства. Тепло- и морозостойкость битумов с температурой размягчения 60–65 °С можно повысить добавлением к ним 5–25% (масс.) соляра либо мазута, подогретого до 110–115 °С, и можно получать таким способом улучшенные дорожные битумы марок БНД-60/90 и БНД-90/130, удовлетворяющие требованиям ГОСТ 22245-76.

## СРАВНЕНИЕ СПОСОБОВ ПРОИЗВОДСТВА БИТУМОВ И ИХ СВОЙСТВ

### СРАВНЕНИЕ СПОСОБОВ ПОЛУЧЕНИЯ ОКИСЛЕННЫХ БИТУМОВ

Для сравнения технико-экономических показателей работы периодических, полунепрерывных и непрерывных установок и выбора наиболее рационального способа для строительства новых и реконструкции существующих нефтеперерабатывающих заводов рассмотрим их достоинства и недостатки.

Периодический способ имеет следующие недостатки. В кубе-окислителе периодического действия сырье длительное время (до 70 ч) находится в зоне реакции при высоких температурах, в результате чего возникают более глубокие изменения в составе битума и ухудшение его свойств. Возможны местные перегревы, приводящие к образованию карбенов и карбонидов и ухудшающие реологические свойства битума. Периодическим процессом окисления сырья в битумы управлять трудно. В зависимости от природы сырья существует оптимальный режим повышения температуры размягчения (понижения пенетрации либо повышения вязкости) во времени. Для каждого сырья существуют также оптимальные температура процесса окисления и расход воздуха. Причем не всегда требуется стабилизация подачи воздуха. Так, вначале необходимо постепенное повышение, затем в каком-то интервале температуры размягчения битума стабилизация расхода воздуха, а при приближении процесса к завершению – некоторое понижение.

Характер изменения скорости подачи воздуха зависит от природы сырья. Температура процесса меняется в зависимости от подачи воздуха и теплового эффекта реакции; последний, в свою очередь, является функцией природы сырья и температуры процесса. Следовательно, съем тепла реакции необходим по определенной программе, различной для разных видов сырья и глубины окисления, меняющейся во времени с углублением процесса. Степень использования кислорода воздуха при периодическом окислении недостаточна.

На установках непрерывного действия за счет схем и средств автоматизации легко поддаются стабилизации основные параметры процесса – температура окисления, расход сырья, расход воздуха и др. В результате лучшего контакта воздуха с сырьем улучшается степень использования кислорода воздуха и может быть достигнуто почти полное отсутствие кислорода в газообразных продуктах окисления. Стабилизация основных параметров процесса на оптимальных значениях для каждого сырья устраняет местные перегревы и улучшает основные свойства битумов.

При небольшой мощности установки и необходимости выработки большого ассортимента битумов (вязких и тугоплавких), особенно с температурой размягчения  $> 135^{\circ}\text{C}$ , в отдельных случаях целесообразно применять периодические кубы-окислители.

Таблица 14. Техничко-экономические показатели работы битумных установок различного типа

Показатель	С периодически работающими кубами-окислителями	Непрерывного действия		
		со змеевиком-реактором	колонного типа	бескомпрессорный способ (по проекту)
Удельный расход:				
металла, кг/(т·год)	1,75	1,25	1,05	1,41
электроэнергии, кДж/кг	24,6	30,1	19,4	32,2
топлива, кг/т	8,0	10,5	3,9	11,0
пара, кг/т	155	172	100	98
воды, м <sup>3</sup> /т	2,0	0,95	1,06	3,0
Показатель фондоотдачи, т/руб	0,278	0,79	0,89	0,54
Себестоимость продукции, %	107	100	95	103

Степень использования кислорода воздуха при окислении сырья наихудшая в кубах периодического действия, а из непрерывных процессов при бескомпрессорном способе. Содержание кислорода в газообразных продуктах окисления в кубе периодического действия 6–16% (об.), в аппарате колонного типа 0,5–2,0% (масс.), в змеевиковом реакторе 0,5–3,0% (масс.), при бескомпрессорном способе (по данным опытной эксплуатации) 8,8–14% (масс.).

Выбор способа окисления должен определяться в результате сравнения технико-экономических показателей работы установок. Затраты на строительство битумной установки зависят от ее территориального (географического) расположения и климатических условий, от рельефа и характера местности и грунта, условий эксплуатации, в частности от природы сырья, количества и ассортимента получаемых битумов, температуры и давления продуктов на выходе с установки, обеспечения установки водой, паром, сжатым воздухом, максимальной и средней температурами в зимний и летний периоды, влажности воздуха и др. Стоимость эксплуатации установки, кроме природы исходного сырья, количества и ассортимента битумов и побочных продуктов, зависит от капитальных вложений на ее строительство (процента амортизации), продолжительности работы установки и ремонта в году, энергетических затрат, числа обслуживающего персонала и ряда других факторов.

Результаты сравнения технико-экономических показателей работы промышленных битумных установок с различными способами окисления сырья сведены в табл. 14. Для получения сопоставимых данных технико-экономические показатели приведены при работе установок одинаковой производительности, равной 250 тыс. т в год, в одинаковых условиях, на одном и том же сырье — гудроне из ромашкинской нефти с температурой размягчения 38 °С и с получением улучшенного дорожного битума марки БНД-60/90. Анализируя приведенные данные, можно сделать следующие выводы.

1. Удельный расход металла на 1 т сырья на установке колонного типа почти на 20% меньше, чем на установке со змеевиком реак-

тором, на 35% меньше, чем на установке бескомпрессорного способа получения битумов, и на 70% меньше, чем на установке с кубами-окислителями периодического действия.

2. Удельный расход электроэнергии на установке колонного типа на 55% меньше, чем на установке со змеевиковым реактором, и на 65% меньше по сравнению с бескомпрессорным способом. Это объясняется тем, что на установке со змеевиковым реактором имеют место дополнительные затраты электроэнергии на рециркуляцию, кратность которой для дорожных битумов доходит до 4:1. Значительный удельный расход электроэнергии на бескомпрессорной установке связан с наличием на одном реакторе пяти электромоторов с приводами к диспергаторам и вентиляторам, а также с низкой степенью использования кислорода воздуха.

3. Наименьший расход топлива на установке колонного типа объясняется тем, что при одной и той же температуре реакции окисления (250 °С) тепловой эффект на этой установке используется на нагрев сырья (температура поступающего сырья 120–170 °С). Для змеевикового реактора вследствие малого времени пребывания сырья в змеевике и необходимости достаточной скорости реакции окисления на входе в змеевик нельзя допускать температуру ниже требуемой. Поэтому на таких установках на входе в змеевик поддерживается температура 250 °С, а тепло реакции снимается за счет обдува труб вентиляторами. Особые трудности в съеме тепла реакции возникают при окислении остатков западносибирских нефтей, так как величина удельной теплоты реакции для них в 2–2,5 раза выше, чем при окислении гудрона ромашкинской нефти; обдув поверхности змеевика реактора в этом случае может оказаться малоэффективным. Эксплуатация опытно-промышленной установки бескомпрессорного способа получения битумов на Кременчугском НПЗ показала, что удельный расход топлива значительно ниже предусмотренного проектом. Удельный расход топлива на установке с кубами-окислителями периодического действия на 20% меньше, чем на установке со змеевиковым реактором.

4. Удельный расход пара на установке колонного типа на 42% меньше, чем на установке со змеевиковым реактором, и примерно такой же, какой имеет место на установке бескомпрессорного способа окисления. На установке с кубами-окислителями периодического действия удельный расход пара на 50% больше, чем на установке колонного типа, и на 10% меньше, чем на установке со змеевиковым реактором.

5. Показатель фондоотдачи (выход товарного битума на единицу стоимости основных фондов) наибольший на установке колонного типа – на 12% больше, чем на установке со змеевиковым реактором, на 32% больше, чем при бескомпрессорном способе получения битумов, и почти в три раза больше, чем на установке с кубами-окислителями периодического действия.

6. Себестоимость 1 т битума зависит от местных условий. Однако на установках колонного типа она ниже, чем на установках со змеевиковым реактором, при бескомпрессорном способе окисления и на установках с кубами-окислителями периодического действия.

Таблица 15. Техничко-экономические показатели работы установок при производстве строительных и кровельных битумов

Показатель	Со змеевиковым реактором	Колонного типа	Бескомпрессорный способ
Удельный расход:			
металла, кг/(т·год)	1,7	1,35	1,9
электроэнергии, кДж/кг	99,0	52,6	102,2
топлива, кг/т	10,4		6,9
пара, кг/т	115	97	112
воды, м <sup>3</sup> /т	0,95	1,35	1,55
Показатель фондоотдачи, т/руб	0,585	0,685	0,42
Себестоимость продукции, %	100	96,1	100,6
Стоимость основных фондов, тыс. руб.	398,69	342,63	577,56

Техничко-экономические показатели работы установок при выработке строительных и кровельных битумов (марок БН-90/10, БН-У-К, БНК-5) из того же гудрона ромашкинской нефти и производительности каждой установки 250 тыс. т в год приведены в табл. 15. Как видно, на установке колонного типа удельный расход металла почти на 20% ниже, чем на установке со змеевиковым реактором, и на 30% ниже, чем на установке бескомпрессорного способа получения; удельный расход электроэнергии почти в два раза ниже по сравнению с установками со змеевиковым реактором и бескомпрессорным способом. В реакторе колонного типа при производстве высокоплавких битумов тепло реакции окисления расходуется на нагрев сырья от 120–140 до 250–270 °С. Расхода топлива практически нет, так как печь используется лишь в пусковой период. Удельный расход водяного пара на установке колонного типа на 13–15% ниже по сравнению с установками со змеевиковым реактором и бескомпрессорным способом.

Показатель фондоотдачи самый высокий на установке колонного типа. Он на 17% больше, чем на установке со змеевиковым реактором, и на 63% больше, чем на установке с бескомпрессорным способом. Себестоимость битума на 4% ниже и рентабельность на 23–29% выше по установке с реактором колонного типа.

Сопоставительные расчеты удельных показателей затрат при окислении остатков западносибирских нефтей при получении 500 тыс. т битума в год (в том числе 400 тыс. т БНД-90/130, 50 тыс. т БН-70/30 и 50 тыс. т БН-90/10) при применении трубчатых реакторов диаметром 8 м и окислительной колонны 3,4 м подтверждают преимущества применения полых реакторов колонного типа.

Эффективность производства битумов на укрупненной установке с реакторами колонного типа видна из сопоставления с показателями работы битумной установки с реакторами змеевикового типа с использованием одного и того же сырья – гудрона самотлорской нефти и выработки дорожных и строительных битумов в одинаковых соотношениях (74:26) и ассортименте (табл. 16).

По сравнению с типовой битумной установкой с трубчатым реактором удельный расход металла на укрупненную установку с реактором

Таблица 16. Сопоставительные данные производства битумов на типовой и укрупненных установках

Показатель	Типовая установка с трубчатыми реакторами	Укрупненные установки	
		с трубчатыми реакторами	с окислитель- ными колоннами
Годовая производительность, %	100	375	375
Удельный расход:			
металла, кг/(т·год)	3,7	3,1	2,3
электроэнергии, кДж/кг	151,2	143,3	78,8
топлива, кг/т	19,3	18,8	22
пара, ГДж/т	0,200	0,063	0,063
воды, м <sup>3</sup> /т	1,8	0,85	0,50
Выработка пара, ГДж/т	—	0,25	0,63
Выработка товарной продукции на одного работающего (включая рабочих товарных операций), тыс. руб. в год	135,7	281,2	281,2
Удельные капитальные затраты, тыс. руб. в год	5,48	4,30	3,42
Себестоимость 1 т битума, руб.	12,9	10,40	9,7
Затраты по обработке на 1 т битумов, руб.	3,04	2,24	1,46
Фондоотдача, руб.	2,96	3,41	4,73

колонного типа на 38% ниже, ниже и удельные расходы электроэнергии на 47%, пара на 68%, воды на 72%, а также себестоимость 1 т битума на 25,1%; фондоотдача выше на 59%. Увеличение удельного расхода топлива объясняется съемом части тепла реакции подачей воды на верх колонны в газовое пространство. Рекомендуется максимально использовать тепло реакции на нагрев сырья. На укрупненных установках топливо расходуется на сжигание газообразных продуктов окисления с выработкой пара в котлах-утилизаторах. Резкое снижение расхода пара имеет место в связи с заменой паробогрева трубопроводов на периодический электроподогрев. Снижение расхода электроэнергии достигается благодаря отсутствию рециркуляции окисленного продукта, применению высокопроизводительных компрессоров и насосов. Условно годовая экономия при производстве битумов с окислительной колонной по сравнению с типовой установкой с трубчатым реактором составляет 2,7 млн. руб., а по сравнению с трубчатым реактором той же мощности – 0,7 млн. руб.

Длительная эксплуатация битумной установки на одном из НПЗ с окислением сырья в змеевиковом реакторе (вариант 1) и с предварительным окислением того же сырья в окислительной колонне и доокислением в змеевиковом реакторе (вариант 2) показала, что применение окислительной колонны снижает удельные затраты на 1 т битума: пара с 1,67 до 1,17 ГДж, электроэнергии с 41,4 до 30,2 МДж и топлива с 4,23 до 3,22 кг, т. е. на 25–30%.

Результаты промышленной эксплуатации на Полоцком НПЗ реакторов колонного и змеевикового типов подтверждают преимущества



реактора колонного типа, что видно из следующих данных в расчете на 1 т сырья:

	Реактор колонного типа	Реактор трубчатого типа
Топливо, кг/т	11,7	12,68
Электроэнергия, кДж/кг	25,9	40,3
Пар, ГДж/т	0,19	0,24
Вода оборотная, м <sup>3</sup> /т	3,18	3,24
Потери, %	0,9	0,95

Можно сделать вывод о технологической и экономической целесообразности сооружения на нефтеперерабатывающих предприятиях новых непрерывнодействующих битумных установок с реакторами колонного типа большой мощности и реконструкции существующих действующих битумных установок со змеевиковым реактором и с кубами-окислителями периодического действия с внедрением реакторов колонного типа для получения товарных битумов либо для предварительного окисления сырья. Это повысит их мощность и улучшит технико-экономические показатели работы.

#### **ОПИСАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ БИТУМНОЙ УСТАНОВКИ КОЛОННОГО ТИПА НЕПРЕРЫВНОГО ДЕЙСТВИЯ**

Увеличение выработки высококачественных нефтяных битумов возможно при использовании резервов производства, реконструкции существующих битумных установок, а также при строительстве новых. Наиболее целесообразной и экономически оправданной следует считать технологию, описанную ниже, где сырье подается насосом через змеевик печи, в котором нагревается до 120–170 °С, в окислительную колонну на 1–2 м ниже уровня жидкой фазы. Температура нагрева в печи определяется по тепловому балансу окислительной колонны.

В колонну вмонтирована вертикальная труба, в нижней части которой установлен воздушный маточник и через него подается на окисление сжатый воздух. В результате барботаж воздуха внутри окислительной колонны образуется направленная циркуляция жидкого потока. Внутри трубы продукт движется снизу вверх, а затем по кольцевому сечению сверху вниз. Таким образом осуществляется циркуляция жидкости, улучшается контакт воздуха с жидкой фазой и повышается интенсивность процесса. Высота уровня продукта в окислительной колонне подбирается исходя из необходимого времени контакта пузырьков газа с жидкой фазой, при котором максимально используется кислород воздуха и содержание кислорода в уходящих газообразных продуктах окисления остается минимальным. На основании экспериментальных работ, проведенных на промышленных установках, можно рекомендовать высоту уровня продукта 14 м. Для предотвращения уноса капелек жидкого продукта целесообразно монтировать в верхней части колонны отбойные устройства типа отражателей либо циклонный аппарат.

Товарный битум с низа окислительной колонны либо через уравнительную емкость забирается насосом и подается через холодильник в

раздаточник. В холодильнике (воздушном либо погружном водяном) битум охлаждается до требуемой температуры (150–200 °С). Для предотвращения загораний и вспышек в верхнюю часть колонны подается водяной пар в таком количестве, чтобы снизить концентрацию свободного кислорода до 4% (об). Пар подается через специальное распределительное устройство над уровнем жидкости на расстоянии 0,3–0,4 м, что позволяет равномерно распределять его по всему объему газового пространства. Подача водяного пара ведется из расчета содержания его в смеси с воздухом не менее 35% (об.). На линии водяного пара должен быть установлен регулятор расхода. Водяной пар подавляет процессы горения и резко снижает коксование. В случае необходимости в паровую фазу в распыленном виде подается вода для съема тепла реакции окисления. Для интенсификации процесса и улучшения тепло- и морозостойкости битумов предусматривается подача в окислительную колонну 70–90%-го раствора хлорида железа в количестве 0,1–0,2% (масс.).

Газообразные продукты окисления уходят из окислительной колонны сверху и поступают в нижнюю часть скруббера, орошаемого масляной фракцией. В результате конденсируются пары масляных фракций, воды, низкомолекулярных альдегидов, кетонов, спиртов и кислот, содержащихся в незначительном количестве. С верха скруббера выходят газообразные продукты окисления и несконденсированная их часть, которая поступает в печь для сжигания. С низа скруббера откачивается смесь сконденсированных продуктов. С целью устранения загрязнения сточных вод и использования сконденсированных продуктов в качестве топлива или для других целей вместо скруббера целесообразно монтировать конденсатор воздушного охлаждения.

Для повышения адгезионных свойств дорожных битумов предусмотрен ввод в них поверхностно-активного вещества (ПАВ). Из раздаточника дорожный битум забирается насосом и подается на смешение в потоке с ПАВ. Смесь подается в мешалку, откуда поступает на отгрузку. Предусматривается возможность (при необходимости) рециркуляции окисленного продукта и его смешения с сырьем.

Автоматизация непрерывной битумной установки колонного типа предусматривает автоматическое регулирование следующих параметров технологического режима, аппаратов и оборудования. Расход сырья, подаваемого на установку насосом через змеевик печи, стабилизируется при помощи регулятора расхода с воздействием через регулирующий клапан на изменение подачи водяного пара в паровой насос. Одним из основных параметров технологического режима на установке является температура процесса в окислительной колонне. Стабилизация этой температуры способствует постоянству скорости процесса окисления сырья в битум и стабилизации физико-химических свойств товарного битума.

Предусматривается каскадное автоматическое регулирование температуры жидкой фазы в окислительной колонне путем корректирования задания регулятору температуры дымовых газов над перевалом печи и воздействия на изменение подачи топлива в камеру сгорания печи. В

случае подачи воды в верхнюю часть окислительной колонны для съема избыточного тепла реакции предусматривается стабилизация подачи воды с корректированием по температуре жидкой фазы в колонну. Подача сжатого воздуха в окислительную колонну на окисление сырья стабилизируется регулятором расхода. С изменением качества сырья и отклонением от требуемого качества получаемого битума задание регулятору расхода сжатого воздуха автоматически корректируется. Предусматривается также применение анализаторов качества вязкости сырья и товарного битума в потоках. Они включаются в каскадную схему автоматического регулирования. С изменением вязкости сырья и битума в потоках система в результате корректирования подачи сжатого воздуха на окисление позволяет получить товарный битум, который откачивается автоматически.

На установке осуществляется автоматический контроль следующих параметров:

температуры на выходе сырья из змеевика печи, в газовом пространстве окислительной колонны, газообразных продуктов на выходе из окислительной колонны, газов на выходе из скруббера, на выходе битума из холодильника;

давления в газовой магистрали после окислительной колонны;

качества сырья и получаемых продуктов: на потоке сырья определяют и фиксируют вязкость, плотность и температуру вспышки; на потоке битума определяют и фиксируют вязкость и плотность; на потоке газа после скруббера определяют содержание кислорода.

Предусматривается автоматическая сигнализация, а также автоматическое блокирование с прекращением подачи сжатого воздуха в окислительную колонну на окисление в следующих случаях:

при повышении уровня жидкого продукта в окислительной колонне выше предельного;

при повышении давления в окислительной колонне выше допустимого;

при повышении температуры окисления выше допустимой (например, 280 °С);

при разности температуры низа (жидкой фазы) и верха (паровой фазы) окислительной колонны ниже 15 °С, что характеризует предельный уровень печи;

при повышении содержания кислорода в газообразных продуктах окисления выше допустимой концентрации [ $> 4\%$  (масс.)].

На современных НПЗ применяют вычислительные и управляющие цифровые, аналоговые и гибридные вычислительные машины. При централизации управления информация передается по параметрам технологического режима, включая качество сырья и получаемых продуктов, расходу сырья, продуктов и энергетическим затратам, а также осуществляется расчет материальных балансов и удельных затрат от технологических установок. В связи с этим на потоках сырья, готовых продуктов, сжатого воздуха и газообразных продуктов окисления битумной установки устанавливают счетчики повышенной точности (погрешность  $\pm 0,2\%$ ) и для расчета материальных балансов датчики плотности.

На одну или несколько установок предусмотрена местная информационно-вычислительная электронная машина. В качестве входных параметров к ней поступает информация от датчиков анализаторов качества сырья и готового битума и газообразных продуктов окисления, информация о расходе сырья и готовых битумов, «отдува» от объемных счетчиков повышенной точности, а также о расходе воды, топлива и электроэнергии. Информационно-вычислительная машина обрабатывает полученную информацию, производит расчет материального баланса, удельных энергетических и других затрат, а также расчеты, связанные с компаундированием. Вычисленные параметры направляются на центральную информационно-вычислительную электронную машину для составления сводного баланса по предприятию в целом и производства необходимых учетно-расчетных операций.

Установка колонного типа компактна, удобна в эксплуатации и легко управляема. Переход на выработку битума других свойств или другой марки осуществляется изменением расхода сырья или сжатого воздуха либо сырья и сжатого воздуха одновременно. По сравнению с непрерывными способами производства окисленных битумов в змеевиковом реакторе и бескомпрессорным способом затраты на строительство и на эксплуатацию установки колонного типа значительно ниже.

На нефтеперерабатывающих предприятиях создаются блоки из укрупненных технологических установок большой мощности (6-12 млн. т в год). В связи с этим целесообразно принять мощность одной секции битумной непрерывной установки колонного типа равной 1000, 2000 и до 2500 т/сут окисленных битумов разных марок (дорожных, строительных и специальных). Используя опыт действующих битумных установок передовых предприятий, целесообразно на новых битумных установках устанавливать воздушные маточники в окислительных колоннах с отверстиями диаметром 18 мм (вместо 8 мм по проекту на существующих битумных установках) с учетом уменьшения свободного сечения вследствие отложений кокса при эксплуатации.

Имеется тенденция по созданию битумных установок большой мощности с реакторами колонного типа, совмещающими окислительные колонны с конденсатором смещения. Для уменьшения скорости движения паров и газов и предотвращения уноса капелек жидкого продукта рекомендуется диаметр верхней части колонны, где находится газовая фаза, примерно в 1,3-1,5 раза делать больше диаметра нижней части колонны.

В местах конденсации паров применяют коррозионностойкие покрытия. Насосы для перекачки гудрона и битума — центробежного типа, с приводом от электродвигателя. Тепло отходящих дымовых газов из точки дожига используют для получения в котле водяного пара, расходуемого на обогрев трубопроводов, аппаратов и оборудования.

Опыт эксплуатации промышленных битумных полых окислительных колонн показал возможность и целесообразность получения дорожных и строительных битумов разных марок с температурой размягчения до 100 °С в одном реакторе при окислении гудрона с низкой температурой размягчения (ниже 25 °С) из смеси западносибирских нефтей.

## СРАВНЕНИЕ СВОЙСТВ БИТУМОВ, ПОЛУЧЕННЫХ РАЗНЫМИ СПОСОБАМИ

Окисленные битумы могут быть получены с более высокой температурой размягчения (до 204 °С) по сравнению с остаточными битумами (до 107 °С). Однако их плотность при одинаковых температуре размягчения или пенетрации ниже, чем плотность остаточных битумов. Окисленные битумы обладают более высокой пенетрацией (меньшей твердостью) по сравнению с остаточными.

При одинаковой температуре размягчения и одной и той же нефти окисленные битумы благодаря их большей мягкости обладают лучшей погодостойкостью, чем остаточные. При одинаковой пенетрации погодостойкость окисленных и остаточных битумов примерно одинакова. Породостойкость окисленных битумов значительно лучше, чем битумов из кислого гудрона. Окисленные битумы по сравнению с остаточными одинаковой пенетрации из одной и той же нефти характеризуются более высоким содержанием асфальтенов и числом омыления при одинаковой температуре размягчения.

При одной и той же температуре размягчения пенетрация при 0 и 25 °С окисленных битумов выше, чем остаточных. Хотя растяжимость окисленных битумов несколько ниже по сравнению с остаточными битумами и битумами из асфальтов деасфальтизации, ее можно значительно повысить окислением остатков с меньшим содержанием масел. Окисленные битумы по сравнению с остаточными такой же пенетрации или температуры размягчения, полученные из одной и той же нефти, обладают более низкой температурой хрупкости и большим интервалом пластичности.

Различие свойств битумов, полученных по разной технологии, определяется содержанием и составом асфальтенов и мальтенов. Битумы, полученные в процессе деасфальтизации пропаном, содержат значительное количество масел и немного асфальтенов. Окисленные битумы по сравнению с другими содержат больше асфальтенов и небольшое количество смол, они обладают эластичностью, высокими теплостойкостью и интервалом пластичности. Остаточные битумы содержат мало масел и много смол, занимая по свойствам промежуточное положение.

Тепло- и морозостойкость битумов, полученных из гудронов, выше, чем битумов из асфальтов деасфальтизации. Содержание твердого парафина в битуме из гудронов выше, а растяжимость ниже по сравнению с битумами из асфальтов деасфальтизации. При равной пенетрации асфальт деасфальтизации обладает более высокой температурой хрупкости (выше — 15 °С) и более низкой температурой размягчения, чем битумы, полученные окислением гудрона из нефти той же природы. Содержание твердых парафино-нафтеновых соединений в асфальтах деасфальтизации меньше и интервал пластичности ниже (50-60 против 70-75 °С) по сравнению с окисленными битумами.

При одинаковой пенетрации при 25 °С дорожные битумы, полученные смещением асфальта деасфальтизации бензином с экстрактом третьей фракции, имеют наибольшие пенетрацию при 0 °С и температуру размягчения, что свидетельствует об их хорошей теплостойкости.

Битум из смеси гудрона с асфальтом деасфальтизации бензином обладает сравнительно низкой температурой хрупкости благодаря изменению соотношения асфальтенов, смол и масел. Пенетрация и растяжимость остаточных битумов выше, а температура хрупкости и плотность ниже по сравнению с битумами из асфальта деасфальтизации. Содержание твердых парафинов в остаточных битумах выше. Однако температура их хрупкости ниже, что свидетельствует о положительном влиянии на свойства битумов некоторого количества твердых углеводородов.

Были исследованы свойства битумов, полученных разными способами из одного и того же сырья гудрона из смеси татарских нефтей ( $t_p = -38^\circ\text{C}$ ). Образцы битума получены окислением гудрона в промышленном кубе-окислителе периодического действия, непрерывным окислением на пилотной и опытно-промышленной установках колонного типа, концентрированием сырья на пилотной вакуумной установке однократного испарения. В результате исследований установлено следующее.

1. Наилучшей тепло- и морозостойкостью обладают компаундированные битумы, в состав которых входит высокоплавкий компонент ( $t_p = 65,5^\circ\text{C}$ ), и битумы, получаемые окислением гудрона в колонном аппарате.

2. Битумы, получаемые окислением в колонном аппарате и смешением с высокоплавким компонентом, имеют наивысшие показатели пенетрации при  $0^\circ\text{C}$  и более низкие значения температуры хрупкости.

3. Для компаундированных битумов с утяжелением разжижителя при одном и том же переокисленном битуме или с повышением температуры размягчения переокисленного битума при одном и том же разжижителе температура хрупкости повышается, а пенетрация при  $0^\circ\text{C}$  понижается.

4. Битумы периодического куба, опытно-промышленной установки колонного типа и остаточные характеризуются высокой растяжимостью при  $25^\circ\text{C}$ . Битумы, приготовленные компаундированием гудрона и переокисленного битума с температурами размягчения соответственно  $34$  и  $95^\circ\text{C}$ , дают самые низкие значения растяжимости. Компаундированные битумы с высокоплавким компонентом и битумы опытно-промышленной установки марок БНД-90/130 и БНД-130/200 имеют недостаточно хорошую растяжимость.

5. Лучшим соотношением всех физико-химических показателей обладают компаундированные битумы, полученные смешением переокисленного компонента с  $t_p = 65,5^\circ\text{C}$  и гудрона. Концентрирование остатков путем глубокого отбора масел не позволяет получать битумы с необходимыми упруго-вязкостными свойствами.

6. Качество битумов в колонном аппарате непрерывного действия выше качества битумов, окисленных в периодическом кубе.

Как было показано выше, в реакторе колонного типа непрерывного действия в отличие от куба-окислителя периодического действия протекает процесс непрерывной пластификации сырьем исходным гудроном переокисленного битума. При получении переокисленного битума в реакторе колонного типа и разжижении его вторично исходным гуд-

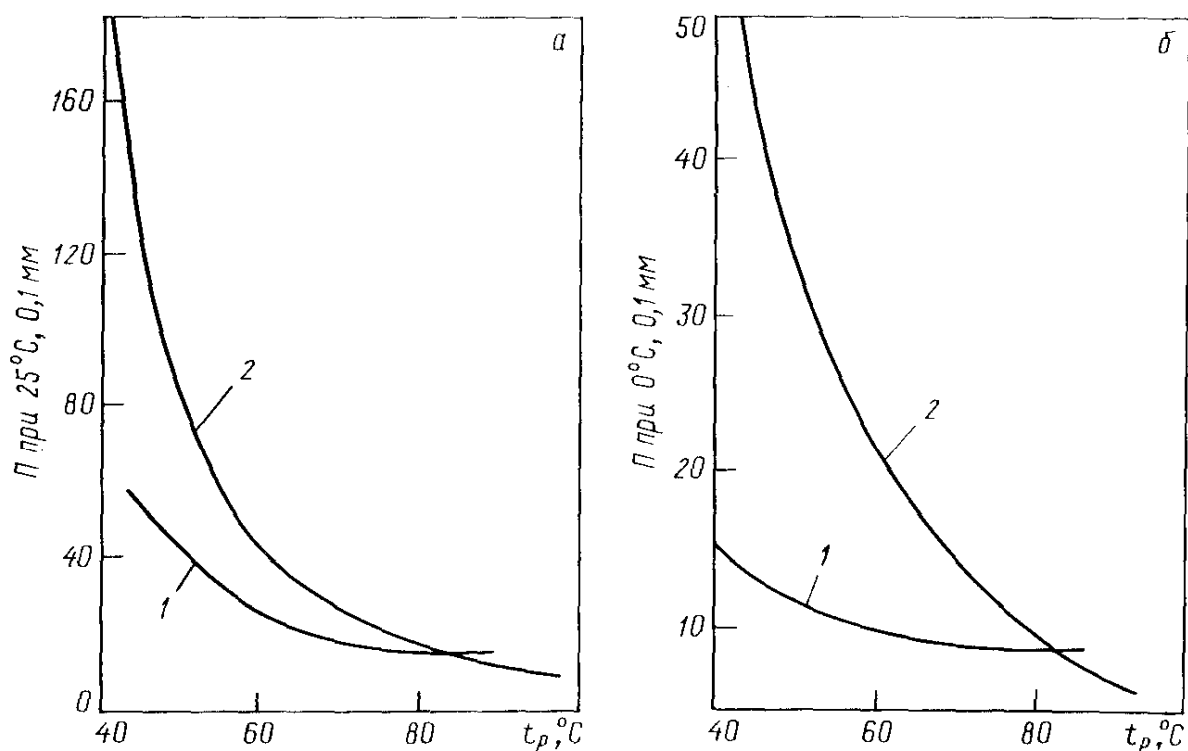


Рис. 52. Свойства битумов, полученных разными способами:

*a* — пенетрация при 25 °С, 1 Н, 5 с; *б* — пенетрация при 0 °С, 2 Н, 60 с;

1 — окисление гудрона в колонном аппарате непрерывного действия; 2 — компаундирование гудрона с битумом, переокисленным в колонном аппарате непрерывного действия до  $t_p = 91$  °С

роном имеет место двойная пластификация. Для изучения эффекта второй пластификации были проведены исследования. На пилотной установке МИНХ и ГП были получены переокисленные до температуры размягчения 80–91 °С битумы и битумы дорожные прямым окислением. Сырьем в обоих случаях служил гудрон смеси татарских нефтей ( $t_p = 32$  °С); температура окисления 250 °С, расход сырья 15 см<sup>3</sup>/мин, расход сжатого воздуха был различным для получения битумов различной степени окисления. Компаундированные битумы получали разжижением исходным гудроном глубокоокисленного битума. Результаты исследования представлены в виде зависимостей на рис. 52. Как видно, для заданной температуры размягчения в области дорожных битумов пенетрация при 25 и 0 °С компаундированных битумов выше битумов, полученных прямым окислением того же сырья, а для заданной пенетрации выше температура размягчения на 5–15 °С. Причем чем выше температура размягчения глубокоокисленного битума, тем выше теплоустойчивость компаундированных битумов. Аналогичная закономерность была обнаружена при сравнении свойств битумов, окисленных в присутствии 0,3% (масс.)  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  на пилотной установке непрерывного действия колонного типа, а также при использовании другого сырья — гудрона из смесей западносибирских нефтей.

Для сравнения состава битумов, полученных разными способами окисления одного и того же сырья, были исследованы битумы, полученные в периодических кубах-окислителях битумной установки (Ново-Уфимский НПЗ) и непрерывным окислением в трубчатом реакторе

опытно-промышленной установки, на которой моделируются основные параметры заводской установки (БашНИИ НП). Сырьем для обеих установок является гудрон туймазинской нефти с температурой размягчения 37 °С и условной вязкостью 92 с при 80 °С. В начальный период окисления (первые 10 ч) содержание асфальтенов в битуме резко возрастает (на 12,6%) за счет уменьшения содержания масел и смол. Компоненты масел в этот период обладают наибольшей реакционной способностью, главным образом бициклические ароматические соединения. Наиболее устойчивы к окислению парафино-нафтеновые соединения. По мере углубления окисления реакционная способность всех компонентов снижается: скорость образования асфальтенов – в 6 раз (от 12,6 до 2,1%), превращения масел почти в 5 раз (от 8,3 до 1,7%), смол почти в 10 раз (от 4,3 до 0,4%). Аналогичен состав битумов непрерывного окисления при переходе к выпуску высокоплавкого битума.

При сравнении группового состава битумов, полученных периодическим способом в кубе-окислителе и непрерывным окислением в опытно-промышленном колонном аппарате из одного и того же сырья, показано, что битумы непрерывного окисления характеризуются большим содержанием масел и асфальтенов и меньшим содержанием смол по сравнению с битумами, полученными в результате периодического окисления того же сырья. Асфальтены битумов непрерывного окисления имеют большие плотность, молекулярную массу, степень конденсации и ароматичности и содержание функциональных групп, чем асфальтены из битумов периодического окисления. С повышением молекулярной массы асфальтенов, что наблюдается по мере углубления окисления сырья в битумы, увеличиваются число свободных радикалов, ароматичность, кислотные, эфирные и карбонильные числа, отношение С:Н и число колец в молекуле.

В табл. 17 приведены характеристики окисленных битумов, полученных на промышленных установках различными способами. Дается сравнение свойств окисленных битумов одинаковой температуры размягчения из гудронов одной и той же температуры размягчения. На Московском НПЗ гудрон получен из смеси татарских нефтей, на Кременчугском из смеси украинских и мангышлакских, на Кирицком – из смеси тэбукской и ромашкинской. Во всех случаях температура окисления поддерживалась в пределах 240–260 °С. Из приведенных данных видно, что практически свойства битумов одинаковой температуры размягчения, полученных при одной и той же температуре непрерывным способом окисления, одинаковы. Тепло- и морозостойкость битумов, полученных непрерывным способом окисления, лучше, чем битумов, полученных в периодических кубах-окислителях.

Несмотря на одинаковые свойства дорожных битумов, полученных разными способами, необходимо сравнить свойства битумо-минеральных смесей из этих битумов.

Исследования БашНИИ НП показали, что адгезия битумов к мраморной крошке оценивается баллом 4 для трубчатого реактора, баллом 3 для бескомпрессорного способа и баллом 2 для периодических кубов-окислителей. Битумы одинаковой пенетрации при 25 °С, равной



Таблица 17. Характеристика сырья (г) и окисленных битумов (б)

Способ окисления	$t_p^g, ^\circ\text{C}$		Окисленные битумы					
	$t_p^b, ^\circ\text{C}$		П, 0,1 мм		$P_{25}^*, \text{см}$	$t_{xp}, ^\circ\text{C}$	$\Delta t_{па}^{**}, ^\circ\text{C}$	
	25 $^\circ\text{C}$ , 1 Н, 5 с	0 $^\circ\text{C}$ , 2 Н, 60 с	П, 0,1 мм	П, 0,1 мм				
Московский НПЗ								
Периодический в кубе-окислителе	38	45	102	31	88	-16,5	61,5	
	39	49	65	20	100	-14,5	63,5	
Непрерывный в колонном аппарате	38	45	128	40	63	-22	67	
	39	49	75	25	70	-22	71	
Кременчугский НПЗ								
Непрерывный в змеевиковом реакторе	39	51	90	30	72	-9	60	
	39,5	71	37		4,7	-	-	
То же, бескомпрессорный	39	51,5	88	33	67	-10,5	62	
	39,5	73,5	29		4,6	-	-	
Кременчугский НПЗ (по данным БашНИИ НП)								
Периодический в кубе-окислителе		49		24	84	-20	69	
Непрерывный: в змеевиковом реакторе		49,5		30	77	-22	71,5	
		49		27,5	56	-21	70	
Киришский НПЗ								
Непрерывный в змеевиковом реакторе	37	41	52	55	18	88	-10	62
	37	41	51	74	24	95	-15	66
	37	41	46,5	113	36	70	-19	65,5
То же, в колонном аппарате	37	41	53	51	17	90	-10	63
	37	41	50	74	26	94	-16	66
	37	41	46,5	118	33	82	-19	65,5

\* Р — растяжимость. \*\*  $\Delta t_{па}$  — интервал пластичности.

(77–84)·0,1 мм, полученные в трубчатом реакторе, содержат асфальтенов, смол и масел соответственно 14,6, 34,3 и 51,1% (масс.), полученные бескомпрессорным способом — 13,5, 36,1 и 50,4% (масс.) и полученные в периодическом кубе — 11,3, 34,6 и 54,1% (масс.). Битумы, полученные окислением сырья в реакторах непрерывного действия, обладают большей погодоустойчивостью по сравнению с битумами периодического окисления. Обращают на себя внимание преимущества битумов, полученных в змеевиковом реакторе, по показателям качества при низких температурах, свидетельствующие об их несколько лучшей тепло- и морозостойкости. Объясняется это меньшей продолжительностью окисления в змеевиковом реакторе. Некоторое улучшение свойств битумов, получаемых в змеевиковом реакторе, можно объяснить частичной конденсацией углеводородных паров и возвратом их в битум, имеющих место при высоком давлении в зоне реакции. В результате температура хрупкости битумов понижается, а пенетрация при 0 и 25 $^\circ\text{C}$  повышается.

Не случайно поэтому растяжимость таких битумов меньше, чем полученных при той же температуре из того же сырья в реакторах, работающих при низких давлениях.

Различие в свойствах дорожных битумов, полученных при атмосферном и высоком давлениях, менее выражено, в то время как с углублением окисления сырья и с увеличением доли «отдува» различие в свойствах строительных битумов, полученных разными способами, становится более выраженным. Изложенное согласуется с выводами ряда исследователей, показавших повышение пенетрации и теплоустойчивости битумов при возвращении части «отдува» на смешение с окисленным продуктом. Сравнение свойств битумов подтверждает, что лучшими являются битумы, получаемые в установках со змеевиковым реактором и установках колонного типа. Для исследования влияния свойств этих битумов на свойства асфальтобетона были составлены и испытаны асфальтобетонные смеси песчаный асфальтобетон повышенной плотности (водонасыщение 0,5%) на битумах из трубчатого реактора и реактора колонного типа. Для сравнения был также испытан асфальтобетон на битуме из гудрона тяжелой смолистой малонарафинистой ярегской нефти. Этот битум положительно зарекомендовал себя в практике дорожного строительства и поэтому принят в качестве эталона.

При 50 °С наибольшей прочностью обладает асфальтобетон на битуме из реактора колонного типа 1,65 МПа. Его модуль деформации равен 62,2 МПа, устойчивость по Маршаллу составляет 1320 кг, а условная жесткость – 236 кг/мм. Прочность, модуль деформации и устойчивость асфальтобетона на битуме из трубчатого реактора на 15–20%, а жесткость на 33% меньше, чем асфальтобетона на битуме из реактора колонного типа. Показатели механических свойств асфальтобетона на битуме из реактора колонного типа лишь на 10% уступают показателям асфальтобетона на эталонном битуме.

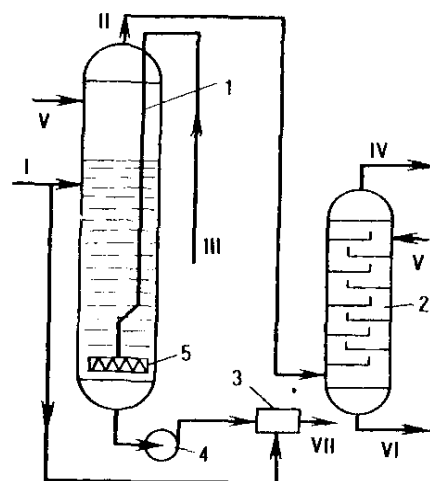
Коэффициент водостойкости асфальтобетона на битуме из реактора колонного типа после 300 сут выдерживания в воде составляет 0,92, на битуме из трубчатого реактора – 0,89, а на эталонном битуме – 0,83.

Модуль деформации асфальтобетона при растяжении по методу конуса при 20 °С практически одинаков на всех битумах. При 0 °С модуль деформации и прочность при растяжении асфальтобетона на битуме из реактора колонного типа на 10% ниже показателей асфальтобетона на эталонном битуме. Эти показатели свойств асфальтобетона на битуме из трубчатого реактора меньше показателей асфальтобетона на битуме из реактора колонного типа на 27%. При минус 10 °С показатели деформации асфальтобетона на битуме из реактора колонного типа на 10% больше таковых для асфальтобетона на битуме из трубчатого реактора. После 500 ч теплового воздействия модуль деформации асфальтобетона на битуме из реактора колонного типа и эталонном битуме увеличивается на 35%, а на битуме из трубчатого реактора – на 70%. Таким образом, для производства улучшенного вязкого дорожного битума целесообразно использовать установки непрерывного действия с реакторами колонного типа.

Асфальтены из компаундированных битумов обладают более слож-

Рис. 53. Схема установки компаундирования:

1 окислительная колонна; 2 конденсатор смещения; 3 узел смещения; 4 насос; 5 маточник для подачи воздуха;  
 I гудрон; II газообразные продукты окисления; III сжатый воздух; IV газы, направляемые в печь дожига газов; V вода; VI дренаж; VII компаундированный битум; VIII водяной пар



ной структурой, размеры и объемность таких асфальтенов и их отдельных звеньев больше. Были исследованы битумопесчаные смеси, для устройства слоев, оснований дорожных «одежд» следующего состава: песок речной 90,5% (масс.), минеральный порошок 4,75% (масс.) и битум 4,75% (масс.). При 30 °С наиболее высокой температуре оснований в средней полосе РСФСР прочность и условный модуль упругости при сжатии уплотненной смеси с компаундированным битумом выше на 30%. При температуре 10 °С, соответствующей неблагоприятному весеннему периоду работы дорожной «одежды», прочность при изгибе больше на 20% и условный модуль упругости выше на 15%. При минус 18 °С условный модуль упругости смеси на 10% ниже, что свидетельствует о большей трещиностойкости слоев оснований при применении компаундированных перекисленных битумов по сравнению с битумом той же температуры размягчения прямого окисления. Таким образом, свойства дорожных компаундированных битумов лучше свойств битумов прямого окисления того же сырья.

Исследования с помощью ЭПР показали, что компаундированные битумы, полученные разжижением гудроном перекисленного битума, содержат меньше свободных радикалов по сравнению с битумами одинаковой температуры размягчения прямого окисления гудрона. Это согласуется с результатами исследований на тепловое старение при температуре 80 °С образцов смеси битума и вольского песка и измерений после старения ударной прочности образцов на приборе Эверса-Вальтера. Компаундированные битумы более устойчивы к тепловому старению: они имеют значительно большую продолжительность выдерживания до разрушения образцов при 30 ударах.

На основании исследований можно предложить технологическую схему получения улучшенных битумов методом компаундирования (рис. 53), согласно которой перекисленный битум в непрерывнодействующем реакторе колонного типа (окислительная колонна) поступает в узел смещения, в котором пластифицируется исходным гудроном до получения компаундированных битумов заданных свойств.

В заключение следует отметить, что качество окисленных битумов из одной и той же нефти, их тепло- и морозостойкость и интервал пластичности выше по сравнению с остаточными битумами и битумами деасфальтизации пропаном при одинаковой температуре размягчения. Соответствующим подбором компонентов можно получать высококачественные компаундированные битумы.

## ХРАНЕНИЕ, РАЗЛИВ И ТРАНСПОРТ БИТУМОВ. ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ

### ХРАНЕНИЕ, РАЗЛИВ И ТРАНСПОРТ БИТУМОВ

Битумы хранят в специально оборудованных резервуарах и раздаточниках. Предусматривается подвод в них водяного пара и сжатого воздуха для перемешивания, а также электроэнергии для нагрева, применение дыхательных клапанов.

Для внутривозового транспорта битумов распространены поршневые насосы с паровым и электрическим приводом. Ротационные насосы применяют на автоматических смесительных установках. Битумные насосы и трубопроводы теплоизолируют.

Существует несколько способов разлива, упаковки, погрузки и транспортирования битумов. Они определяют экономику битумного производства. Наиболее удобны для транспорта битумов в жидком виде специально теплоизолированные цистерны-термосы (емкостью 50 м<sup>3</sup>), вагоны-бункеры (40 т) и контейнеры. Перевозят битумы при температуре 100–180 °С в зависимости от его температуры размягчения или вязкости, а также от степени готовности к приему (сливу, разгрузке) битумов потребителем. С точки зрения загрязнения атмосферы температура слива должна быть не выше 150–160 °С для дорожных битумов и 160–180 °С для строительных, температура плавления 3,4-бенз (α) пирена 280 °С. При транспорте в железнодорожных цистернах понижение температуры битума в среднем составляет 15–25 °С в сутки и зависит от климатических условий.

Для перевозки битума в жидком виде на небольшие расстояния (до 350 км) с доставкой к месту потребления используют автобитумовозы грузоподъемностью до 15–20 т. Это удобно для потребителей, не имеющих железнодорожных путей. Битумы транспортируют также и на специально оборудованных морских и речных судах. Высокоплавкие битумы формуют и перевозят в крафт-бумажных мешках. Транспортируется битум и размельченным или превращенным в «муку». Для подогрева и расплавления холодного битума пользуются различным оборудованием в зависимости от условий. Так, применяют электрический обогрев, обогрев углем, коксом, газом и нефтью, а также паром или другим теплоносителем. При доставке потребителям битума в горячем жидком виде снижаются затраты на производство, транспорт, прием, хранение и подготовку его к потреблению, что позволяет сохранить первоначальные свойства битумов и удлиняет срок их службы в условиях эксплуатации.

Доля различных способов упаковки и транспортирования битумов в СССР такова: 75% всего битума отгружается в горячем жидком состоянии в железнодорожные бункеры-полувагоны и цистерны и автобитумовозы; 78% высокоплавких битумов транспортируется в охлажденном твердом состоянии, главным образом в крафт-бумажных мешках.

Разлив битума в бочки применяется в небольших количествах лишь для поставки битумов в районы Крайнего Севера и Дальнего Востока, где приходится пользоваться смешанным транспортом, и на экспорт, когда к качеству битума предъявляют более жесткие нормы на содержание посторонних примесей.

## ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ НЕФТЯНЫХ БИТУМОВ

Благодаря широким диапазонам различных свойств битумов (тепло- и морозостойкость, пластичность, адгезионно-когезионные свойства, погодостойкость, стойкость к агрессивным средам, высокие диэлектрические свойства и др.) и низкой стоимости их весьма широко используют в строительстве, промышленности и сельском хозяйстве. Наибольшая потребность в битумах отмечается в период с июня по октябрь, когда усиленно ведутся строительство и ремонт дорожных и других покрытий (в период с декабря по март потребность в битумах более чем в три раза ниже по сравнению с летним периодом).

**Битумы в дорожном строительстве.** Значение битума в производстве дорожных покрытий первостепенно. Такие покрытия обеспечивают прочность, безопасность и в 2-2,5 раза дешевле, чем бетонные. Более 70% выпускаемых битумов – дорожные, половина используется с разжижителями без подогрева. Применение битумов различных марок в СССР в зависимости от способа строительства дорожных покрытий приведено ниже:

Поверхностная обработка: БГ-35/40, БГ-40/70, БГ-70/130, СГ-25/40, СГ-40/20, СГ-70/130, СГ-130/200, МГ-70/130, МГ-130/200, БНД-130/200, БНД-200/300, БН-130/200, БН-200/300.

Пропитка: БНД-130/200, БНД-90/130, БН-130/200, БН-90/130.

Смешение в асфальтосмесителе: БГ-40/70, БГ-70/130, СГ-40/70, СГ-70/130, МГ-40/70, МГ-70/130, БНД-60/90, БНД-40/60, БН-60/90.

Машинное смешение на строящейся дороге: БГ-25/40, БГ-40/70, БГ-70/130, БГ-130/200, СГ-25/40, СГ-40/70, СГ-70/130, СГ-130/200, МГ-25/40, МГ-40/70, МГ-70/130.

Для обеспыливания дорог служат вяжущие материалы следующих марок: при сильнозапыленной поверхности – БГ-130/200, СГ-130/200, и МГ-130/200; при малозапыленной поверхности – БГ-40/70, СГ-70/130 и МГ-70/130.

Жидкие нефтяные дорожные битумы представляют собой остаточные продукты полутвердой и жидкой консистенции. Подобные битумы получают также разжижением вязких битумов нефтью и нефтепродуктами. Высокомолекулярные тяжелые нефти – это естественные жидкие битумы. Использование жидких битумов позволяет исключить высокотемпературные процессы, использовать различные способы обработки минеральных материалов и продлить сезон строительных работ. Из дорожного покрытия, включающего жидкие битумы, с течением времени под действием кислорода воздуха, солнечных лучей, адсорбции каменным материалом или грунтом и других факторов испаряются низкокипящие фракции и уплотняются высокомолекулярные соедине-

ния. Прочность и долговечность дорожных покрытий зависят не только от свойств битума, но также и от применяемых минеральных материалов и от технологии приготовления и укладки битумо-минеральной смеси. Поэтому повышение требований к качеству нефтяных дорожных битумов должно сопровождаться улучшением технологии дорожного строительства.

**Битумы в гидротехнике.** Как водозащитные средства битумы применяют очень давно. Они водонепроницаемы и устойчивы к разрушению при низких температурах, нетоксичны и могут безопасно применяться для покрытия хранилищ питьевой воды и облицовки труб водоснабжения. Битумы широко применяют в гидротехнических сооружениях, в частности для предотвращения просачивания воды в водонепроницаемые породы и предохранения от оползней берегов и каналов.

Гидроизоляционный материал получают смешением битума с минеральным наполнителем. Покрытия из такого материала гарантируют долговременную защиту от протекания воды в бассейнах, водохранилищах, плотинах, дамбах, склонах побережий рек, морей, каналов, гаваней, портов. Смесь обладает также достаточной прочностью при действии нагрузок и имеет низкую стоимость по сравнению с другими материалами. Затраты на гидросооружения с применением битумных материалов быстро окупаются. Битумные смеси используют и при строительстве молов и волнорезов. При оседании мола покрытие деформируется, но не растрескивается. Впрыскивание в почву специальных битумных эмульсий, содержащих коагулирующие агенты замедленного действия, позволяет создавать влагонепроницаемые участки в требуемом месте и на заданной глубине.

Для гидроизоляции применяют дорожные битумы пенетрацией от 200 до 45 · 0,1 мм, а также окисленные битумы пенетрацией от 85 до 40 · 0,1 мм в специальных случаях. Широко используют каменноугольный пек или смесь битума с масляной фракцией в качестве разжижителя. Для обкладки ирригационных каналов применяют битумы и, окисленные в присутствии пентаоксида фосфора и имеющие высокую пластичность при низких температурах. Водонепроницаемая футеровка готовится из 25–75 частей полипропиленового волокна и 75–25 частей эмульсии, содержащей битум пенетрацией (100–120) · 0,1 мм при 25 °С [50–70% (масс.)], воду [25–50% (масс.)] и эмульгатор 0,1–4,0% (масс.).

Для гидроизоляции транспортных сооружений тоннелей и мостов можно получать специальные тепло- и морозостойкие битумы из следующего сырья: ухтпластбит – окислением остатков тубукской нефти; пластбит I и пластбит II – низкотемпературным окислением остатков прямой перегонки специальных малопарафинистых и малосернистых нефтей Украины с компаундированием и без него; гидроизоляционный нефтяной битум с повышенным интервалом пластичности – окислением смеси прямогонного гудропа с мазутом специальных смолистых малосернистых нефтей месторождений Азербайджана.

Показана возможность получения гидроизоляционных битумов из западносибирских и восточных сернистых нефтей путем окисления при

температуре не выше 250 °С смеси гудрона с тяжелой масляной фракцией 400–500 °С. Окисляемое сырье — смесь должна иметь условную вязкость при 80 °С не выше 10 с при диаметре сточного отверстия вискозиметра 5 мм. Например, сырье состоит из смеси 60% (масс.) гудрона с температурой размягчения 27 °С и 40% (масс.) фракции 400–500 °С вязкостью при 100 °С 8,9 мм<sup>2</sup>/с и обладает условной вязкостью 7,8 с при 80 °С и температурой вспышки 246 °С. Продолжительность окисления сырья в кубе периодического действия до получения пластбита I (температура окисления 250 °С, расход воздуха 650–700 м<sup>3</sup>/ч для куба-окислителя полезной емкостью 130 т) составляет 45–50 ч.

**Битумы в производстве кровельных материалов.** Широко применяют битумы при производстве кровельного (рубероидного) и водоизоляционного картонов — гидроизоляционных материалов для покрытия крыш промышленных, гражданских и других сооружений. Доля битума, используемого в производстве кровельных материалов, во многих странах составляет 15–20% общего потребления. Технология производства названных строительных материалов примерно одинакова и может быть проиллюстрирована примером получения рубероида: на тряпичный картон, пропитанный мягким битумом, накладывают слой из окисленного битума с минеральным наполнителем. Картон выпускают рулонами стандартной ширины и листами различных конфигураций. Сборные кровельные покрытия производят в виде кровельного картона из нескольких слоев. На месте потребления такой картон пропитывают и проклеивают расплавленным битумом. Если кровельный картон используют в качестве основы для укладки шифера, его часто упрочняют, подклеивая к нему слой ткани. Ткани, пропитанные битумом, применяют в системах шахтной вентиляции и для водонепроницаемых покрытий.

Бумагу с одно- и двусторонним битумным покрытием и многослойную бумагу, склеенную битумом, иногда с тканевой прокладкой, используют для упаковки и в строительстве. Бумагу, пропитанную мягкими битумами, применяют в производстве электрических кабелей, для водозащитных покрытий и тепловой изоляции промышленных трубопроводов. Битумом пропитывают также асбестовые ткани и стеклянный войлок. В виде эмульсии его можно вводить в волокно при формовании бумаги; этот способ успешно используют при производстве тяжелых сортов картона, чтобы придать последнему водонепроницаемость.

В СССР повышены требования к кровельным пропиточным и кровным битумам, получаемым из специально подобранных нефтей (ромашкинской, анастасиевской, западносибирской и др.). Повышен нижний предел пенетрации и ограничен верхний, понижен нижний предел и установлен верхний предел температуры размягчения кровных кровельных битумов. Для пропиточных кровельных битумов ограничен верхний предел температуры размягчения. Для кровных кровельных битумов введен такой показатель, как температура хрупкости.

Компаундирование битумов с полимерными материалами в большинстве случаев процесс физический. Полимеры в битуме образуют

новую, сравнительно грубодисперсную структуру, и полимерно-битумные композиции приобретают физико-механические свойства отличные от свойств битума.

Для повышения теплостойкости и водонепроницаемости кровельного битума предложено к битуму БН-60/90 добавлять 5–12% (масс.) низкомолекулярного полиэтиленового воска. При добавлении 7–10% (масс.) этиленпропиленового полимера понижается температура хрупкости битума. Для повышения интервала пластичности кровельных битумов предложено к битуму, окисленному до температуры размягчения 50–70 °С, добавлять 5% (масс.) полиэтилена молекулярной массы 19 000, что повышает температуру размягчения на 17 и 22 °С, понижает температуру хрупкости на 13 и 17 °С соответственно для битумов из ромашкинской и тэбукской нефтей. Погодостойкость кровельного материала повышается при добавлении к кровельному битуму 1–10% (масс.) N-алкиламинокислоты. Огнестойкий кровельный материал получают добавлением к кровельному окисленному битуму 2,5–0,5% (масс.) асбеста, 3–15% (масс.) поливинилхлорида и 2,5–15% (масс.) триоксида сурьмы.

**Битумы в качестве противокоррозионных покрытий.** Битумы водо- и газонепроницаемы, хорошо противостоят атмосферной и химической коррозии, поэтому их применяют в качестве противокоррозионных покрытий. На основе битумных вяжущих веществ изготавливают материалы и изделия для защиты металлов от действия кислот и щелочей, кислорода воздуха при температурах 20–60 °С. Противокоррозионным материалом покрывают металлические конструкции, находящиеся в атмосфере, в воде и земле, бетонные подземные каналы, в которых смонтированы кислотопроводы, полы в цехе, где возможен разлив серной кислоты, вентиляционные трубы и трубопроводы.

Материалы для гидроизоляционных покрытий изготавливают в виде мастик (замазок), растворов и бетонов, гидроизоляционных рулонных и листовых материалов, порошков и лаков. Мастики по способу применения делятся на горячие и холодные. Их применяют в качестве основного изоляционного слоя и в качестве приклеивающего состава при нанесении рулонных (бризола, гидроизола), стекловолоконистых и других материалов, а также как изоляционный или противокоррозионный материал при строительстве магистральных газопроводов, нефтепроводов и трубопроводов для нефтепродуктов. Для производства мастик используют такие сорта окисленных битумов, которые дают прочный защитный покров (не плавящийся при температурах окружающего воздуха, не разрушающийся под действием слоя земли), достаточно эластичных, т. е. не растрескивающихся при ударах во время транспорта и укладки труб.

Требования на одну из мастик для защиты металлических трубопроводов следующие: плотность при 15,5 °С 1200 кг/м<sup>3</sup>, температура вспышки 315 °С, пенетрация при 25 °С (1 Н, 5 с) 5–0,1 мм. Добавление 0,3–0,5% (масс.) поливинилхлорида, хлорида железа и других веществ, 5% (масс.) полистирена улучшает адгезию, а введение 1–5% (масс.) эбонита повышает сопротивляемость удару. Для улучшения свойств



покрытий трубопроводов при низких температурах рекомендуется пластифицировать окисленный битум добавлением 5–15% (масс.) экстракта селективной очистки фурфуролом нефтяных масел.

**Другие области применения.** К другим областям применения битумов можно отнести: строительство промышленных и гражданских зданий и сооружений; получение заливочных аккумуляторных мастик, электроизоляционных лент и труб, покрытий для изделий радиопромышленности, термопластических формовочных материалов, пластификаторов, кокса, смазок для прокатных станков, специальных покрытий и изделий, коллоидных растворов, применяемых при бурении нефтяных и газовых скважин; брикетирование; защита от радиоактивных излучений и от действия микроорганизмов; повышение урожайности и др.

В строительстве промышленных и гражданских зданий и сооружений битумы широко применяют в качестве связующего, водонепроницаемого, тепло- и звукоизолирующего материала. Природный асфальт и остаточные битумы с температурой размягчения 24, 25 и 82–110 °С и пенетрацией при 25 °С соответственно 300, (85–100) и (18–24)·0,1 мм используют для приготовления прочных и водостойких блоков, кирпичей, черепиц и плит. Мастики, состоящие из смеси тонкоизмельченной извести или порошкообразного природного асфальта и битума, широко используют при настиле полов, кровельных покрытий и в качестве гидроизоляции. Толщина слоя мастики обычно не превышает 2,5 мм. Битум применяют для покрытия грунтов производственных помещений. Для устранения накопления статического электричества к нему добавляют порошок кокса или графита. Звукопоглощающий улучшенный прочный гибкий термопластичный материал для гашения вибраций и для заделки стыков содержит 25–40% (масс.) битума, полученного смешением в соотношении (1:3), остаточного ( $t_p = 49–54$  °С) и битума, полученного при глубокой вакуумной перегонке ( $t_p = 85–95$  °С), 3–15% (масс.) окисленного льняного масла ( $\mu = 50–90$  Па·с) и 72–45% (масс.) минерального наполнителя, состоящего из асбестового волокна и тяжелого шпата (сульфата бария).

Водостойкие материалы для упаковки получают с применением остаточного битума вязкостью 180–432 мм<sup>2</sup>/с при 102 °С и с добавлением 2–25% (масс.) бутадиен-стирольного сополимера или полибутадиена и 0–25% (масс.) масел. Битумы используют для создания паро- и влагонепроницаемых барьеров при укладке нижней части фундаментов зданий и приготовления теплоизолирующих материалов, применяемых при сооружении холодильных камер и складов для хранения продуктов при низкой температуре, вагонов-холодильников. Для улучшения запаха битума, применяемого в качестве уплотнительного материала в холодильных установках, к нему добавляют 0,15–5,0% (масс.) водного раствора NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, KOH, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, LiOH или Ba(OH)<sub>2</sub>.

Битум для заливочных аккумуляторных мастик удовлетворяет следующим техническим требованиям (ГОСТ 8771–76):  $t_p = 105–117$  °С;  $P_{25} = (10–16) \cdot 0,1$  мм, растяжимость при 25 °С  $\geq 1$  см, растворимость в бензоле или хлороформе  $\geq 99\%$  (масс.), изменение массы после про-

грева в течение 5 ч  $\leq 1\%$  (масс.), температура вспышки в открытом тигле  $\geq 250^\circ\text{C}$ , содержание водорастворимых соединений  $\leq 0,3\%$  (масс.), воды – следы, индекс пенетрации  $> +4$ .

Битумы с температурой размягчения  $137\text{--}150^\circ\text{C}$  и отношением суммы асфальтенов и смол к маслам  $> 1,4$  используют в качестве коллоидных нефтяных растворов при бурении нефтяных и газовых скважин. Способность противостоять фильтрации этим растворам придается добавлением к битуму, окисленному до температуры размягчения  $137^\circ\text{C}$ , 1–4% (масс.) смолистого экстракта сосны и 0,3–15 ч. на 1 ч. смолистого экстракта гидроксида кальция. Применение растворов на нефтяной основе для вскрытия продуктивных пластов позволяет сохранить проницаемость призабойной зоны, увеличить дебит скважин и их нефтеотдачу. Растворами на нефтяной основе пользуются для отбора керна, чтобы сохранить его водо- и нефтенасыщенность. Анализ таких кернов дает более точное представление о характере нефтяной или газовой залежи, помогает подсчитывать их промышленные запасы. Исследования показали, что окисленные битумы с температурой размягчения  $150^\circ\text{C}$  из восточных нефтей имеют оптимальные коллоидно-химические свойства, необходимые для изготовления бурильных растворов на нефтяной основе.

Битумы применяют для биологической защиты от  $\gamma$ -лучей и потока нейтронов при эксплуатации атомных реакторов, являющихся мощными источниками ионизирующих излучений. При облучении органических веществ  $\gamma$ -лучами и потоком нейтронов происходит радиолиз углеводородов. Наименее подвержены радиолизу ароматические структуры. Их присутствие также снижает радиолиз парафиновых, нафтеновых и других соединений. Остаточные и глубокоокисленные битумы, специальные и щелочные (рубраксы) битумы из малосернистых нефтей ( $\leq 0,5\%$  серы) по химическому составу и физико-химическим свойствам (включая теплофизические, механические и противопожарные) отвечают требованиям, предъявляемым к водородсодержащим материалам биологической защиты, применяемым при рабочей температуре до  $200^\circ\text{C}$ . Облучение высокоплавких битумов (рубраксов) при  $200^\circ\text{C}$  показало, что они практически устойчивы к воздействию излучения до интегрального потока  $10^{17}$  б·н/см<sup>2</sup>. Наиболее высокая радиационная стойкость в этих условиях у рубракса «А» Батумского НПЗ.

Длительное (до 2000 ч) тепловое воздействие до  $200^\circ\text{C}$  без доступа воздуха никаких превращений в рубраксах не вызывает, компонентный состав и свойства их практически не меняются, т. е. при температуре  $200^\circ\text{C}$  они термически стабильны. Битумы применяют на атомных электростанциях (низкой и средней активности) для защиты от радиоактивных излучений отходов этих электростанций.

На битумной основе изготавливают специальные покрытия. Битумную мастику, обладающую высокой растяжимостью при низких температурах, применяют для покрытия металлических крыш. Получают ее добавлением к битуму 1–10% (масс.) мелкоизмельченных (до 1,5–4,5 мм) частиц каучука.

### Рекомендуемая литература

*Гун Р. Б.* Нефтяные битумы. М.: Химия, 1973, 432 с.

*Грудников И. Б.* Производство нефтяных битумов. М.: Химия, 1983, 192 с.

*Колбановская А. С., Михайлов В. В.* Дорожные битумы. М.: Транспорт, 1973, 284 с.

*Руденская И. М., Руденский А. В.* Органические вяжущие для дорожного строительства. М.: Транспорт, 1984. 228 с.

# ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	3
<b>Глава 1</b>	
<b>Классификация, состав и методы исследования битумов. Основные способы получения</b>	<b>4</b>
Классификация битумов	4
Состав битумов	4
Методы исследования состава битумов	8
Влияние компонентов битума на его свойства	9
Основные способы получения битумов	10
<b>Глава 2</b>	
<b>Основные свойства битумов</b>	<b>11</b>
Пенетрация	12
Температура размягчения	12
Индекс пенетрации	12
Температура хрупкости	15
Температура стеклования	16
Растяжимость	16
Вязкость	16
Реологические свойства	17
Адгезия	21
Поверхностное натяжение	22
Когеция	24
Плотность	29
Тепловые свойства	30
Диэлектрические свойства	31
Оптические свойства	32
Прочие характеристики	33
Изменение свойств битумов при эксплуатации	35
<b>Глава 3</b>	
<b>Производство остаточных битумов</b>	<b>36</b>
Параметры процесса	36
Свойства остаточных битумов и способы их улучшения	38
Промышленные установки	39
<b>Глава 4</b>	
<b>Основы получения окисленных битумов и их свойства</b>	<b>41</b>
Параметры процесса	42
Гидродинамика процесса окисления в реакторе	60

Кинетика процесса окисления	62
Тепловой эффект реакции окисления	63
Взаимодействие сырья с серой, селеном и теллуром	64
Каталитическое окисление	65
Свойства окисленных битумов и способы их улучшения	69
Газообразные продукты окисления	71

## Глава 5

<b>Промышленные установки производства окисленных битумов</b>	<b>73</b>
Битумные установки периодического действия	75
Битумная установка с периодически работающими кубами-окислителями	76
Непрерывнодействующая битумная установка без циркуляции продукта	78
Непрерывнодействующая битумная установка с циркуляцией продукта	80
Производство окисленных битумов в пенной системе	82
Бескомпрессорный способ получения окисленных битумов	88
Непрерывнодействующие установки колонного типа	89
Технологический расчет непрерывнодействующей окислительной колонны	104
Разновидности реакторов колонного типа	108
Двухступенчатая схема окисления	109
Общие вопросы техники безопасности	110
Локальные установки колонного типа низкой производительности на местах потребления битумов	113

## Глава 6

<b>Другие способы производства окисленных битумов</b>	<b>116</b>
Получение битумов из остатков процесса деасфальтизации	116
Получение битумов из экстрактов селективной очистки смазочных масел	118
Получение битумов из крекинг-остатков	119
Получение битумов из кислого гудрона	121
Получение компаундированных битумов	122

## Глава 7

<b>Сравнение способов производства битумов и их свойств</b>	<b>124</b>
Сравнение способов получения окисленных битумов	124
Описание технологии битумной установки колонного типа непрерывного действия	129
Сравнение свойств битумов, полученных разными способами	133

## Глава 8

<b>Хранение, разлив и транспорт битумов. Области применения</b>	<b>140</b>
Хранение, разлив и транспорт битумов	140
Области применения нефтяных битумов	141
Рекомендуемая литература	147

Учебное издание

Гун Рудольф Борисович

## **НЕФТЯНЫЕ БИТУМЫ**

Редактор *И. А. Захарьянц*  
Художник *Н. М. Биксентеев*  
Художественный редактор *В. И. Киселева*  
Технический редактор *Е. Н. Крумштейн*  
Корректор *Т. С. Васина*

ИБ № 2424

Сдано в наб. 22.02.89. Подп. в печ. 19.07.89. Т-14110. Формат  
бумаги 60 × 90<sup>1/16</sup>. Бумага офс. № 2. Гарнитура Таймс. Печать  
офсетная. Усл. печ. л. 9,5. Усл. кр.-отт. 9,75. Уч.-изд. л. 10,94.  
Тираж 5600 экз. Заказ №482 Цена 30 к.

Ордена «Знак Почета» издательство «Химия».  
107076, Москва, Стромынка, 21

Набрано на Можайском полиграфкомбинате Союзполиграф-  
прома при Государственном комитете СССР по делам  
издательств, полиграфии и книжной торговли, г. Можайск,  
ул. Мира, 93

Отпечатано с готовых пленок Тульской типографией Союз-  
полиграфпрома при Государственном комитете СССР по  
делам издательств, полиграфии и книжной торговли,  
300600, г. Тула, проспект Ленина, дом 109

## **ВНИМАНИЮ СПЕЦИАЛИСТОВ!**

**Издательство «Химия»  
готовит к выпуску в 1990 году:**

**Печеный Б. Г. Битумы и битумные композиции.** – М.: Химия, 1990 (III кв.) – 20 л. – I р. 30 к.

Рассмотрены условия напряженного состояния и разрушения покрытий на основе битумов, методы оценки стойкости к растрескиванию, старению и долговечности. Показана возможность регулирования качества битумов и битумных композиций на различных стадиях их производства и применения. Даны рекомендации по производству и применению высококачественных битумов и битумных композиций с учетом условий эксплуатации.

Книга предназначена для инженерно-технических и научных работников, занятых в нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности, в дорожном, гражданском и промышленном строительстве.

**Стабилизаторы и модификаторы нефтяных дистиллятных топлив/Т. П. Вишнякова, И. А. Голубева, И. Ф. Крылов, О. П. Лыков.** – М.: Химия, 1990 (IV кв.) – 16 л. – 85 к.

В книге рассмотрено современное состояние работ в области создания присадок-стабилизаторов и модификаторов дистиллятных топлив, применяемых для улучшения их эксплуатационных характеристик. Описаны механизм действия стабилизаторов и модификаторов разного назначения, химия и технология их получения, методы оценки эффективности действия, химмотологические аспекты их применения в дистиллятных топливах, особенность действия ПАВ в углеводородных средах.

Предназначена для инженерно-технических и научных работников нефтеперерабатывающей и нефтехимической отраслей промышленности. Может быть полезна студентам вузов.