

Федеральное агентство по образованию

Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Казанский государственный технологический университет»

А.Ф. Кемалов, Р.А. Кемалов, Т.Ф. Ганиева

ПРОИЗВОДСТВО ОКИСЛЕННЫХ БИТУМОВ

Учебное пособие

Казань
КГТУ
2009

УДК 665 775
ББК 35.514

Производство окисленных битумов: учебное пособие
/ А.Ф. Кемалов, Р.А. Кемалов, Т.Ф. Ганиева. – Казань: Изд-во Казан. гос. технол. ун-та, 2009. - 96 с.

Предназначено для студентов, бакалавров и магистров при выполнении научно-исследовательских работ по получению нефтяных битумов, а также при выполнении курсовых и дипломных проектов.

Представляет интерес также инженерно-техническому составу, связанному с производством нефтяных битумов при проведении технико-технологических расчетов основного и вспомогательного оборудования.

Освещен материал по свойствам и классификации битумов, химизму и кинетике процесса окисления, основным методам получения нефтяных битумов, влиянию технологических параметров на процесс окисления и свойства полученных битумов, области применения битумов.

Подготовлено на кафедре химической технологии переработки нефти и газа КГТУ.

Печатается по решению редакционно-издательского совета Казанского государственного технологического университета

Рецензенты: зам. ген. директора ОАО «НИИНЕФ-ТЕПРОМХИМ» по внедрению процессов химизации газо- и нефтедобычи канд. хим. наук О.В. Угрюмов; руководитель лаборатории «Испытание нефти и нефтепродуктов» ОАО «ВНИИУС» канд. хим. наук. Р.Ш. Нигматуллина

ISBN

Кемалов А.Ф., Кемалов Р.А.,
Ганиева Т.Ф., 2009

Казанский государственный
технологический университет, 2009

Содержание

Введение	5
Классификация нефтяных битумов по назначению.	
Ассортимент выпускаемых битумов (ГОСТы)	7
Классификация нефтяных битумов по способу производства	9
1. Теоретические основы производства окисленных нефтяных битумов	12
1.1. Сущность процесса и химизм реакций окисления нефтяных остатков	12
1.2. Сырьё для процесса производства битумов	20
1.3. Условия процесса получения битумов	22
1.3.1. Природа сырья	23
1.3.2. Температура процесса	24
1.3.3. Расход воздуха	25
1.3.4. Давление	26
1.4. Состав, физико-химические и эксплуатационные свойства битумов	27
1.5. Технологические схемы процесса получения окисленных битумов	33
1.6. Интенсификация процесса получения нефтяных битумов	41
1.7. Модифицирование битумов	44
2. Методические указания к выполнению курсового и дипломного проектов	48
2.1. Введение	48
2.2. Литературный обзор	49
2.3. Выбор принципиальной технологической схемы установки и параметров для ведения процесса окисления	49
2.4. Исходные данные для проектирования	50
2.5. Технологические расчеты	52
2.5.1. Материальный баланс установки	52
2.5.2. Материальный баланс колонны окисления	53
2.5.3. Тепловой баланс окислительной колонны	58
2.6. Механический расчет колонны окисления	63
2.6.1. Определение геометрических размеров колонны	63
2.6.2. Конструкция колонны и условия эксплуатации	65
2.6.3. Расчет на прочность и устойчивость корпуса	68
2.6.3.1. Расчет обечайки, нагруженной внутренним избыточным давлением	68

2.6.3.2. Расчет днищ	70
2.6.3.3. Расчет обечайки, нагруженной наружным давлением	71
2.6.4. Выбор стандартных штуцеров	74
2.6.5. Расчет весовых характеристик аппарата	75
2.6.6. Выбор опоры	77
2.7. Выбор комплектующих элементов привода	78
2.8. Пример расчета окислительной колонны	83
2.8.1. Расчет материального баланса колонны	84
2.8.2. Расчет теплового баланса колонны	86
2.8.3. Механический расчет колонны окисления	88
2.8.3.1. Расчет геометрических размеров окислительной колонны	88
2.8.3.2. Конструкция колонны и условия эксплуатации	90
2.8.3.3. Расчет на прочность и устойчивость корпуса	92
2.8.3.4. Выбор стандартных штуцеров	97
2.8.3.5. Расчет весовых характеристик аппарата	98
2.8.3.6. Выбор опоры	100
2.8.3.7. Выбор комплектующих элементов привода	101
2.9. Расчет вспомогательного оборудования	107
3. Лабораторный контроль производства и нормы технологического режима	111
4. Техника безопасности и охрана труда на производстве	112
Заключение	114
Список литературы	115

ВВЕДЕНИЕ

Одним из важнейших направлений в области нефтепереработки является рациональное использование нефтяных остатков путем вовлечения их в такие процессы, как висбрекинг, коксование, деасфальтизация, производство битумов и др.

Нефтяные битумы относятся к одним из самых многотоннажных нефтепродуктов в России и за рубежом. Они широко применяются в дорожном строительстве, при ремонте дорог, аэродромов, в промышленном и гражданском строительстве (для изготовления кровельных материалов, для изоляции трубопроводов от грунтовой коррозии, для приготовления лакокрасочных материалов).

Потребление нефтяных битумов в области строительства и ремонта дорог составляет: в Р.Ф. – 35 %, в США – 73,6 %, в западноевропейских странах – 79,8 %. Такое распределение в потреблении битумов объясняется разветвленностью сети дорог в США и большой нагрузкой автотранспорта.

Доля дорожных покрытий с применением битума в России составляет 93–95 % от всех усовершенствованных покрытий.

На состояние и развитие битумного производства в России оказывает влияние ряд существенных специфических факторов:

- сезонность выработки битумов дорожных марок;
- существующая система ценообразования;
- сложность проведения технологических операций (высокая вязкость гудрона и битума);
- морально и физически устаревшее оборудование битумных установок;
- неконтролируемый разброс показателей качества сырья.

В нашей стране исторически сложилось, что нефтеперерабатывающая промышленность в основном заинтересована в углублении процесса переработки и максимального отбора светлых фракций, однако полностью отсутствует база нефтепереработки, которая целенаправленно занималась бы производством качественных дорожных битумов.

Дорожные битумы, выпускаемые отечественными нефтеперерабатывающими предприятиями, принципиально отличаются по своему качеству от битумов, производимых за рубежом, где в качестве исходного сырья для производства дорожных битумов используются только нефти определенного группового химического состава и где практически отсутствует твердый па-

рафин. Для производства битумов дорожного назначения созданы специальные нефтебитумные заводы, поставку сырья для которых обеспечивают водным путем из Венесуэлы и Ливии.

Уменьшение природных запасов нефти и сложность получения качественного битума из перерабатываемого сырья на большинстве битумных установках вызывает необходимость поиска новых материалов для получения вяжущих заданного качества.

Республика Татарстан располагает крупнейшим в России ресурсным потенциалом природных битумов на 450 месторождениях, которые по групповому химическому составу идентичны Венесуэльским нефтям.

Качество нефтяных битумов служит определяющим фактором в обеспечении долговечности дорожных покрытий. На сегодняшний день до 70 % выпускаемых в России и странах СНГ битумов не соответствуют по ассортименту и качеству требованиям современного рынка, и в первую очередь это касается битумов дорожного, строительного и специального назначений. Низкое качество дорожных битумов ведет к тому, что срок службы дорог в России составляет в среднем 6–7 лет, в то время

как в развитых зарубежных странах этот показатель достигает 10–15 лет.

Сложность получения качественного битума из перерабатываемого сырья на большинстве битумных установок вызвало необходимость поиска новых материалов для получения вяжущих заданного качества. Поэтому все большее распространение в последнее время получают полимер-битумные композиции и битумы, модифицированные добавками, позволяющие расширить температурный интервал работоспособности за счет повышения теплоустойчивости и морозостойкости, обеспечить надежность и долговечность сооружений.

Актуальная для нефтеперерабатывающей промышленности тематика производства нефтяных битумов находит отражение в курсовых и дипломных проектах студентов специальности 24.04.

Классификация нефтяных битумов по назначению. Ассортимент выпускаемых битумов (ГОСТы)

Качество битумов регламентируется государственными стандартами, которые периодически пересматриваются. К сожалению, в настоящее время нет общепринятого мнения об оптимальном уровне показателей технических свойств битумов и о рациональной технологии их производства.

Ассортимент выпускаемых битумов:

- битумы строительные по ГОСТ 6617-76;
- дорожные вязкие по ГОСТ 22245-90;
- кровельные по ГОСТ 9548-74;
- изоляционные по ГОСТ 9812-74;
- специальные для лакокрасочных продуктов по ГОСТ 21822-76.

Классификация нефтяных битумов по назначению:

- вязкие дорожные битумы;
- строительные битумы;
- кровельные битумы;
- битумы нефтяные изоляционные;
- битумы специальные для лакокрасочных продуктов.

Вязкие дорожные нефтяные битумы применяются в качестве вяжущих материалов при строительстве и ремонте дорожных и аэродромных покрытий. Такие покрытия обеспечивают прочность, безопасность и в 2–2,5 раза дешевле, чем бетонные. В России лишь 3–5 % покрытий с применением цементобетона.

В зависимости от глубины проникания иглы при 25 °С дорожные вязкие нефтяные битумы, вырабатываемые по ГОСТ 22245-90, предусматривают производство девяти марок битумов: БНД 200/300, БНД 130/200, БНД 90/130, БНД 60/90, БНД 40/60, БН 200/300, БН 130/200, БН 90/130, БН60/90 .

Технические требования к качеству дорожных битумов, вырабатываемых в России и в ведущих зарубежных странах, не одинаковы ввиду различия климатических условий, что также является одной из причин разного уровня развития битумного производства в России и за рубежом. В России к дорожным битумам предъявляются более высокие требования в отношении морозо- и теплостойкости, а также по адгезионным свойствам. За рубежом же к дорожным битумам предъявляются более жесткие требования по показателю растяжимости при 25 °С. В стандартах России предусмотрено 10 по-

казателей для характеристики качества битума, за рубежом – 6–7 показателей.

Битумы нефтяные строительные применяются для строительных работ в различных отраслях народного хозяйства. Получают окислением остаточных продуктов прямой перегонки нефти или их смесей с асфальтами и экстрактами масляного производства. Допускается получение строительных нефтяных битумов компаундированием окисленных и неокисленных вышеуказанных продуктов.

Битумы нефтяные строительные марок БН 50/50, БН 70/30, БН 90/10 выпускают по ГОСТ 6617-76.

Кровельные битумы для изготовления кровельных материалов марок БНК 40/180, БНК 45/190, БНК 90/30 выпускают в соответствии с ГОСТ 6617-76.

Битумы нефтяные изоляционные применяются для изоляции трубопроводов от грунтовой коррозии. Битумы получают окислением остаточных продуктов прямой перегонки нефти или их смесей с асфальтами и экстрактами масляного производства; применение продуктов крекинга не допускается. Битумы нефтяные изоляционные марок БНИ-1V-3, БНИ-1V, БНИ-V выпускаются в соответствии ГОСТ 9812-74.

Битумы специальные применяются для приготовления лакокрасочных материалов для защитного окрашивания металлических конструкций и сооружений, используемых в естественных условиях. К преимуществам этих материалов относятся дешевизна и доступность исходного сырья, а также высокая водостойкость покрытий на их основе. Основой для битумных лаков являются специальные малопарафинистые битумы, получаемые окислением остатков от перегонки смолистых малопарафинистых нефтей, например Ярегского месторождения в республике Коми. Битумы специальные марок В и Г выпускают по ГОСТ 21 822 -76.

Классификация нефтяных битумов по способу производства

Для производства нефтяных битумов используют следующие процессы:

- а) концентрирование тяжелых нефтяных остатков (ТНО) под вакуумом (остаточные битумы);
- деасфальтизация тяжелых нефтяных остатков избирательными растворителями (осажденные битумы);
- окисление нефтяных остатков кислородом воздуха при высокой температуре (получение окисленных битумов);
- компаундирование остаточных битумов с окисленными битумами или с асфальтами процесса пропан-бутановой деасфальтизации (компаундированные битумы).

Обычным сырьем вакуумной перегонки является остаток атмосферной перегонки нефти – мазут.

Количество нефтей, подходящих для производства остаточных битумов, в России ограничено, чем и объясняется тот факт, что в России до настоящего времени почти весь объем потребляемого битума вырабатывается в основном с использованием процесса окисления нефтяных остатков. За рубежом же, наоборот, основную массу вырабатываемого битума составляют остаточные битумы, в США – свыше 35 %. В России ресурсами таких нефтей располагают Татарстан (напр. Мордово-Кармальское месторождение), Башкортостан, Республика Коми, Пермская область и др.

Существенным недостатком процесса производства остаточных битумов является трудность получения тугоплавких битумов, связанная с необходимостью создания глубокого вакуума.

При производстве остаточных битумов в ряде случаев на АВТ имеются специально предназначенные для этого дополнительные вакуумные колонны, где поддерживается остаточное давление от 3 до 10 мм рт. ст.

Основное назначение процесса деасфальтизации гудрона парафинами – получение деасфальтизата, являющегося сырьем для производства масел и установок каталитического крекинга и гидрокрекинга. Остаток деасфальтизации в некоторых случаях соответствует требованиям стандарта на битум, хотя его чаще используют как компонент сырья битумного производства.

Несмотря на наличие ресурсов тяжелых высокосмолистых нефтей, в Татарстане весь объем потребляемого битума производится на окислительных установках.

Широко распространено компаундирование остаточных битумов с различными нефтяными остатками. Так, на ОАО «Уфанефтехим» производство остаточных битумов включает две стадии:

а) глубоковакуумную перегонку мазута с получением гудрона с температурой размягчения 42–43 °С,

б) компаундирование данного гудрона с асфальтом процесса пропан-бутановой деасфальтизации.

Компаундирование же остаточных и окисленных битумов позволяет улучшить качество битума, поскольку в этом случае имеет место сочетание их преимуществ.

1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОИЗВОДСТВА ОКИСЛЕННЫХ НЕФТЯНЫХ БИТУМОВ

Выбор битума, используемого в качестве прочной водонепроницаемой связующей среды в асфальтобетоне, зависит от следующих факторов: от способа строительства дороги, интенсивности движения автотранспорта, климатических условий, наличия местных строительных материалов, дорожных механизмов и от экономических факторов. Необходимость обеспечения повышенных требований к эксплуатационным свойствам битумов требует более глубокого и всестороннего изучения состава и свойств битумов, влияния на эти показатели составов остаточного сырья и технологических параметров процессов производства. Кроме этого, необходимо изучение кинетики процесса окисления и природы сырья, применение новых схем и средств автоматизации для интенсификации процессов производства битумов, анализа технико-экономических показателей работы битумных установок.

1.1. Сущность процесса и химизм реакций окисления нефтяных остатков

Современная технология получения окисленных битумов заключается в окислении нефтяных остатков кислородом воздуха без катализатора. Интервал температур в промышленных условиях составляет 230–270 °С; расход воздуха – 2,8–5,5 м³/(м² • мин); продолжительность – до 12 часов при диаметре колонны 3,2–3,4 м и высоте 14–15 м [1]. Воздух может подаваться в реактор под давлением или всасываться благодаря вакууму в системе до 500 мм рт. ст. Количество отгона и потерь

зависит от содержания летучих веществ в сырье, глубины окисления и находится в пределах 0,5–10 % мас. от сырья. Пары воды и двуокись углерода выводятся из системы. Экзотермическая реакция окисления повышает температуру в зоне реакции.

При окислении протекает множество реакций: окислительное дегидрирование, деалкилирование, окислительная полимеризация, поликонденсация, крекинг с последующим уплотнением

ем его продуктов.

Основная часть кислорода воздуха идет на образование воды и углекислого газа, незначительная часть – на образование органических веществ, содержащих кислород.

Нефтяные углеводороды окисляются одновременно в двух направлениях [2]:

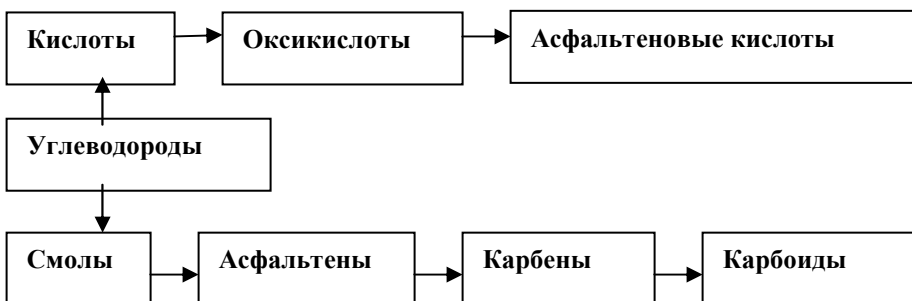
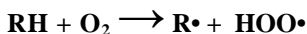
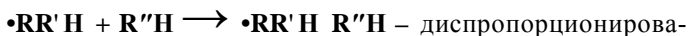


Схема превращения сырья в битум следующая:

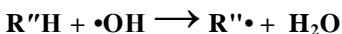
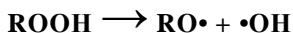
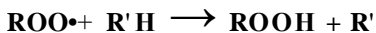
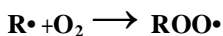


Взаимодействие образующихся радикалов с новой молекулой углеводорода приводит к получению устойчивых продуктов:

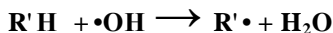
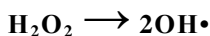
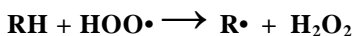


ние.

Вследствие сравнительно низкой концентрации углеводородных радикалов их рекомбинация маловероятна, и взаимодействие радикалов с кислородом протекает в меньшей степени, чем с молекулами исходного вещества:



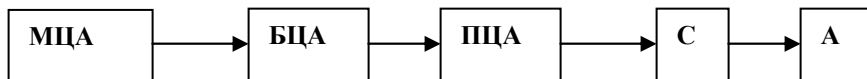
Продолжение цепи:



Однако эту схему нельзя считать полной. Она представляет лишь один из вариантов и звеньев сложных превращений, протекающих в процессе окисления сырья в битум.

На основании многочисленных данных по динамике накопления и расхода групповых компонентов нефтяных остатков составлены общие схемы термоокислительных превращений компонентов.

С. Р. Сергиенко [3] приводит следующую схему:



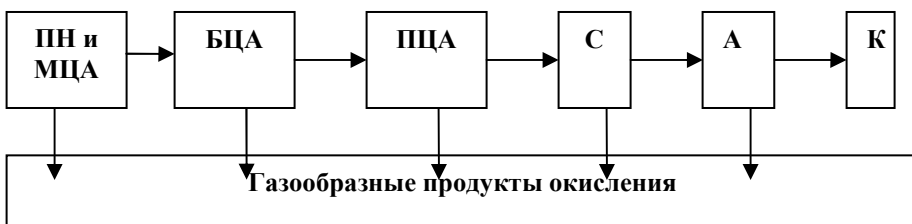
МЦА – моноциклическая ароматика; **БЦА** – бициклическая ароматика; **ПЦА** – полициклическая ароматика; **С** – смолы;
А – асфальтены.

В схеме окислительных превращений, предложенной Пажитновой [4], допускается возможность взаимного перехода бензольных смол (БС) и спирто-бензольных смол (СБС):



ПН – парафино-нафтеновые углеводороды.

По схеме Р.Б. Гуна [2] предусмотрено обратное превращение полициклоароматических веществ в би- и моноциклоароматические, а также учтено образование газообразных веществ:

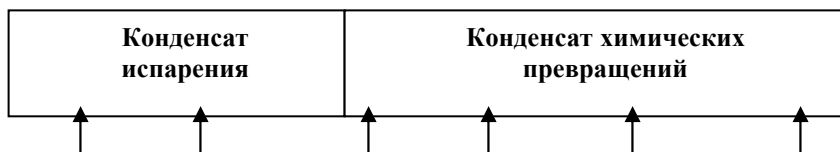


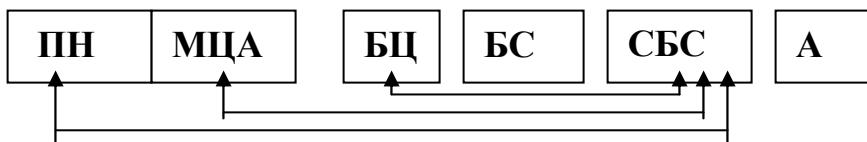
где **К** – кокс.

В составленной Розенталем [5] схеме допускается последовательное превращение парафино-нафтеновых углеводородов в моноциклоароматические и далее в бициклоароматические:

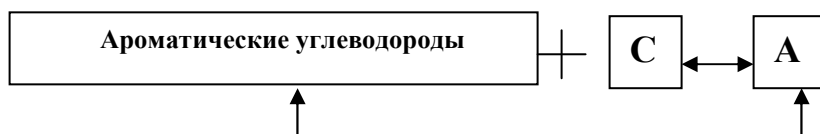


Кроме того, предусмотрена возможность образования спирто-бензольных смол за счет всех остальных компонентов нефтяного остатка:





На основании результатов определения группового химического состава, структурно-групповых характеристик компонентов сырья и продуктов окисления предложена схема, где предусмотрено образование асфальтенов из ароматических углеводородов по последовательно-параллельной схеме:



Согласно этой схеме асфальтены, помимо маршрута их образования из смол (кислородсодержащих соединений), могут образовываться непосредственно из ароматических соединений за счет радикальных процессов.

Влияние исходного вещества на кинетику окисления и свойства битумов в значительно большей степени определяются не общей концентрацией смол и асфальтенов, а их мольным соотношением. В зависимости от величины их мольного соотношения исходное вещество может при температуре окисления находиться либо в состоянии раствора, либо представлять дисперсную систему. Окислительные процессы в этих случаях развиваются по-разному. Так, в работе Апостолова [6] предложено рассматривать окислительные процессы при получении битумов как чередующиеся реакции:

- I этап; когда сырье в условиях синтеза находится в виде раствора, его окислительные превращения начинаются с образования кислородсодержащих веществ, в которых кислород находится в форме карбонильных, сложно-эфирных и карбоксильных групп. Максимальная концентрация кислородсодержащих соединений зависит от температуры и с ее понижением заметно возрастает. Одновременно наблюдается их медленное

превращение в смолы. При некоторой концентрации смол раствор превращается в дисперсную систему. В дисперсной фазе такой системы резко возрастает скорость реакции образования из кислородсодержащих соединений

смола и асфальтенов. Эти превращения протекают по механизму реакции конденсации с выделением кислорода в виде воды;

- II этап; когда при мольном соотношении между асфальтенами и смолами, равном 0,5, в реакционном объеме образуется более прочный комплекс.

Понятие о скорости реакции процесса окисления сырья в битумы рассматривают по-разному. Наиболее удобным является определение температуры размягчения, проводимое обычно для контроля качества готового продукта.

В источнике [2] дается уравнение реакции, предложенное Холигреном в следующем виде:

$$dt_p / d\tau = K \cdot Co_2^{0.9} \cdot Q^{0.2} \cdot (t_p - 17,8), \quad (1.1)$$

где t_p – температура размягчения битума, °С; τ – продолжительность окисления, ч; K – константа скорости реакции; Co_2 – содержание свободного кислорода в отходящих газах, %; Q – расход воздуха, отнесенный на одну тонну сырья, м³/т.

Принимая за критерий завершения реакции возросшую температуру размягчения t_p и считая концентрацию реагирующего вещества обратно пропорциональной температуре размягчения, то есть $C = a / t_p$ (где a – коэффициент пропорциональности), авторы представляют следующее дифференциальное уравнение:

$$d(a / t_p) / dt = K_0 \cdot \ln(a / t_p) \quad (1.2)$$

После дифференцирования и преобразования получаем:

$$t = (1/K_0) \cdot \ln(t_{p\tau} / t_{po}) \quad (1.3)$$

Тогда суммарная константа скорости реакции K_0 определяется по формуле

$$K_0 = (1/\tau) \cdot \ln(t_{p\tau} / t_{po}), \quad (1.4)$$

где $t_{p\tau}$ – температура размягчения битума за время окисления τ ;

t_{po} – температура размягчения исходного сырья.

Этим уравнением реакции первого порядка можно пользоваться для практических целей, так как в промышленных условиях процесс окисле-

ния обычно осуществляется при температурах не выше 270 °С и определяется стадией диффузии окислителя, то есть поверхностью контакта кислорода воздуха с сырьем.

Битум химически связывает тем меньше кислорода, чем выше температура окисления сырья. Основное количество кислорода, подаваемого на окисление, уносится с отходящими газами, процесс окисления носит дегидрогенизационный характер. С углублением окисления наблюдается относительное увеличение содержания в битуме соединений с короткими алкильными цепями $(\text{CH}_2)_n$, где $n \leq 4$, вследствие отщепления алкильных групп циклических соединений с длинными алкильными цепями; наблюдается также относительное повышение доли бензольных колец в циклах, что подтверждает дегидрогенизационный характер реакций.

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 сложнэфирных групп. Содержание химически

связанного кислорода в битуме возрастает с облегчением сырья – гудрона, так как с уменьшением его молекулярной массы и с повышением пенетрации образуется большее число сложнэфирных мостиков.

По изменению пенетрации и растяжимости битума в процессе его окисления можно выделить три фазы. В первой фазе происходит сильное уменьшение пенетрации и увеличение растяжимости, во второй фазе – уменьшение растяжимости и пенетрации, а в третьей – стабилизация этих величин.

1.2. Сырьё для процесса производства битумов

Окисление остатков нефтепереработки воздухом является основным процессом производства битумов.

Количественную оценку нефти с точки зрения получения из нее остаточных битумов проводят с помощью различных зависимостей [1].

Потенциал битума рассчитывают также по значениям плотности нефти, характеризующего фактора, форме кривой ИТК и др. Однако такой подход не позволяет судить о качестве битумов, полученных из того или иного сырья. В частности, научно и практически доказана необходимость сортировки нефтей специально для битумного производства. Этому способствовала разработанная БашНИИ НП технология классификации нефтей с точки

зрения их пригодности для производства дорожных битумов [1]. В ее основе лежит содержание асфальтенов (А), смол (С) и твердых парафинов (П). Высокопарафинистые смолистые и парафинистые малосмолистые нефти признаны непригодными для производства дорожных битумов улучшенных марок по существующим технологическим схемам. Наиболее пригодными считаются тяжелые асфальто-смолистые нефти, их составы соответствуют условию

$$A + C - 2,5 P \geq 8,$$

где **A, C, P** – соответственно содержание асфальтенов, смол и парафинов, % мас.

Существенным недостатком этой классификации является отсутствие требований к качеству сырья для производства окисленных битумов (например, вязкости и температуры вспышки).

Другая классификация нефтей учитывает рациональный способ переработки их остатков в битум [1]:

I группа – высокосернистые, парафинистые нефти типа арланской с содержанием смолисто-асфальтеновых веществ (САВ) 25–36 % и твердых парафиновых углеводородов 3–5 %. Остатки таких нефтей выше 450–480 °С соответствуют вязким дорожным битумам типа БН (ГОСТ 22245-90).

II группа – смолистые, парафинистые нефти типа ромашкинской с содержанием САВ 10–20 % и твердых парафинов 3–6 %. Остатки вакуумной перегонки этих нефтей также удовлетворяют требованиям стандарта к вязким дорожным битумам.

III группа – малосмолистые, малопарафинистые нефти типа западно-сибирских с содержанием САВ 7–10 % и твердых парафинов 0,2–2,5 %. Окисление их гудронов позволяет получить требуемые марки битумов.

IV группа – малосмолистые, парафинистые нефти типа ухтинской с содержанием САВ и твердых парафинов 7–10 % и 5–7 % соответственно. Битумы с требуемой растяжимостью получают окислением гудронов выше 500 °С в колоннах.

V группа – малосмолистые, высокопарафинистые нефти типа котуртепинской с содержанием САВ 5–10 % и 7–12 % твердых парафинов. Наиболее рациональный способ их переработки – в строительные битумы с низкой растяжимостью.

Получать битумы требуемого качества необходимо из сырья с определенным сочетанием группового углеводородного состава, которое предопределяет выбор технологии производства битума, поэтому технология должна обеспечить изменение группового химического состава сырья в требуемом направлении, как, например, вовлечение в основное сырье дополнительного количества асфальтенов, ароматических углеводородов и других компонен-

тов. Следовательно, современная технология получения нефтяных битумов должна включать комплекс различных технологических приемов, которые обеспечат производство битумов требуемого качества практически из любого сырья.

1.3. Условия процесса получения битумов

За рубежом основное количество дорожных битумов получают компаундированием остатков глубоковакуумной перегонки и деасфальтизации с маловязкими остатками и газойлевыми фракциями на специальных установках периодического и непрерывного действия, оснащенных дозаторами для регулировки смешения и достижения однородности конечного продукта. Отечественные разработки в области получения компаундированных битумов сдерживаются отсутствием необходимого промышленного оборудования. На долю окисленных битумов в некоторых странах приходится только 12–14 % всех производимых битумов, в России же их доля в общем производстве битумов велика.

Окисленные битумы, получаемые в процессе окисления нефтяных остатков, в основном гудрона, воздухом в аппаратах различного типа (кубах периодического действия, трубчатых змеевиковых реакторах и пустотелых колоннах непрерывного действия) наиболее широко используются в дорожных покрытиях. Интервал температур в промышленных условиях составляет 230–270 °С, расход воздуха – 2,8–5,5 м³/(м²·мин) при диаметре колонны 3,2–3,4 м и высоте 14–15 м [1].

1.3.1. Природа сырья

Природа сырья оказывает существенное влияние на свойства окисленных битумов. Соответствующим подбором сырья можно получать окисленные битумы с различными свойствами. С понижением содержания масел в исходном гудроне повышаются значения растяжимости, температур хрупкости и вспышки битумов, понижаются значения их теплостойкости и интервала пластичности, уменьшаются расход воздуха и продолжительность окисления.

Битумы из асфальта деасфальтизации содержат меньше парафинонафтеновых соединений и больше смол и асфальтенов, что обуславливает их меньшие значения пенетрации, интервала пластичности и улучшенные низкотемпературные, пластические и когезионные свойства по сравнению с битумами с аналогичной температурой размягчения, но полученными окислением гудрона из той же нефти.

Действие парафиновых соединений зависит от дисперсной структуры битума; содержание их в сырье допустимо до 3 % мас. Парафины хрупки, ломки, как кристаллические вещества, не обладают пластическими и клеящими свойствами. Повышение содержания парафиновых соединений в сырье понижает растяжимость битумов, адгезию к минеральным материалам, а также увеличивает расход воздуха и продолжительность окисления, но при этом увеличивает значение пенетрации.

Парафино-нафтендовые соединения в сырье являются разжижителями и пластификаторами, улучшающими свойства битумов; желателен их присутствие в сырье до 10–12 %.

Присутствие серы и сернистых соединений в сырье способствует улучшению свойств окисленных битумов.

Моноциклические ароматические соединения ведут себя аналогично парафино-нафтендовым углеводородам: улучшают пластичность и температуру хрупкости окисленных битумов.

Одинаковое поведение парафино-нафтендовых и моноциклических ароматических соединений, выражающееся в торможении процесса окисления, объясняется сходством структуры их молекул. Лучшим сырьем для получения окисленных битумов являются остатки высокосмолистых нефтей ароматического основания.

1.3.2. Температура процесса

Чем выше температура окисления, тем быстрее протекает процесс, но при слишком высокой температуре ускоряются реакции образования карбенов и карбонидов.

При окислении сырья до битумов протекает очень много реакций, константы скоростей которых различны. С повышением температуры процесса возрастает скорость реакций дегидрирования молекул сырья, увеличивается содержание диоксида углерода в отходящих газах окисления и доля кислорода, расходуемого на образование воды. При этом также уменьшается количество карбоксильных групп в результате их разложения, увеличивается доля сложноэфирных групп, слабых кислот, фенолов в окисленном битуме, а также коэффициент рефракции полициклических ароматических соединений в битуме. Остатки высокосмолистых нефтей окисляют при 250–280 °С, парафинистых – при 270–290 °С. С повышением температуры выше 250 °С увеличиваются значения температур размягчения и хрупкости битума, а значения пенетрации, растяжимости, теплостойкости и интервала пластичности понижаются.

По мере повышения температуры процесса ее влияние на скорость окисления сырья несколько уменьшается. С повышением температуры продолжительность окисления и суммарный расход воздуха снижаются, причем при температуре выше 270 °С степень использования кислорода воздуха понижается.

В зависимости от природы сырья и требуемых свойств битума следует подбирать соответствующую температуру окисления. Для большинства видов сырья с учетом экономической целесообразности она близка к 250 °С [2].

1.3.3. Расход воздуха

Расход сжатого воздуха, степень его диспергирования по сечению окислительной колонны существенно влияют на интенсивность процесса и свойства битумов. Традиционно тонкое диспергирование кислорода в гудроне достигается применением маточных устройств специальной конструкции.

Увеличение расхода воздуха до определенного предела при прочих равных условиях ведет к пропорциональному повышению скорости окисления.

Как уже указывалось, для процесса окисления характерны реакции дегидрирования, приводящие к образованию водяных паров. На это расходуется значительная часть кислорода, вводимого с воздухом.

При небольшой скорости подачи воздуха и при более продолжительном времени окисления окисленный битум обладает низкой пенетрацией, поэтому для получения битума с повышенными значениями пенетрации и теплостойкости целесообразно увеличить скорость подачи сжатого воздуха.

С увеличением расхода сжатого воздуха до определенного значения (1,4 м³/мин на 1т сырья) эффективность процесса повышается, а при дальнейшем увеличении ухудшается степень использования кислорода воздуха и снижается эффективность процесса. Теплостойкость окисленных битумов при этом повышается.

Общий расход воздуха зависит от химического состава сырья и от качества получаемого битума.

1.3.4. Давление

Повышение давления в зоне реакции способствует интенсификации процесса окисления и улучшению качества окисленных битумов.

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

Соответствующим подбором давления в системе можно регулировать состав и свойства получаемых битумов.

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, умеренном расходе воздуха и повышенном давлении.

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, так как при этом увеличивается длина пути газовых пузырьков. Однако для аппаратов такого типа существует некоторый предел заполнения жидкой фазой, выше которого эффективность процесса уже не меняется.

Давление обычно колеблется от 0,3 до 0,8 МПа. Несмотря на увеличение интенсивности процесса с повышением давления, окисление под давлением не нашло широкого применения в связи с усложнением оборудования, и обычное давление не превышает 0,25–0,30 МПа.

1.4. Состав, физико-химические и эксплуатационные свойства битумов

Современный подход к изучению состава и структуры нефтяных остатков и битумов базируется на результатах исследований таких ученых, как Л.Г. Гурвич, П.А. Ребиндер, И.Л. Гуревич, Н.И. Черножуков, А.С. Колбановская, Р.Б. Гунн, С.Р. Сергиенко, Д.А. Розенталь, Н.В. Михайлов, Р. Тракслер, Г. Макк, Дж. Прейффер, Х. Нойман и др.

В состав нефтяных остатков и битумов входят гетеропроизводные соединения, содержащие кислород, серу, азот, металлы (ванадий, никель, железо, натрий и др.) В зависимости от месторождения нефти, ее природы и физико-химических свойств, а также от способа получения остатка элемент-

ный и углеводородный состав его различен и меняется в широком интервале. В силу сложного гибридного строения нефтяных остатков и битумов детальное извлечение индивидуальных углеводородов в чистом виде затруднено, что накладывает отпечаток на их изучение.

Уникальные свойства битума обусловлены высокой концентрацией в них высокомолекулярных компонентов, склонных к межмолекулярным взаимодействиям.

Для оценки состава битума и его влияния на его эксплуатационные свойства, битум разделяют на масла, смолы, асфальтены, асфальтогеновые кислоты и их ангидриды.

Масла снижают твердость и температуру размягчения битумов, увеличивают их текучесть и испаряемость. Элементный состав масел: углерода – 85–88 %, водорода – 10–14 %, серы – до 4,5 %, незначительные количества кислорода и азота.

Молекулярная масса – масел 240–800, отношение С : Н (атомное), характеризующее степень ароматичности, – 0,55–0,66. Плотность масел – $< 1 \text{ г/см}^3$ ($< 1000 \text{ кг/м}^3$). Характеристика масляных соединений, входящих в состав битумов: парафиновые соединения нормального и изостроения с числом углеродных атомов 26 имеют плотность 0,79–0,82 г/см³, молекулярную массу 240–600, температуру кипения 350–520 °С, температуру плавления 50–90 °С. Нафтеновые структуры содержат от 20 до 35 углеродных атомов, их плотность – 0,82–0,87 г/см³, молекулярная масса моноциклических – 450–620, бициклических – 430–600, полициклических – 420–670. Алифатические цепи укорачиваются при переходе от моно- к бициклическим.

Смолы являются носителями твердости, пластичности и растяжимости битумов. Углеродный скелет молекул смол – полициклическая система, состоящая преимущественно из конденсированных ароматических колец с алифатическими боковыми цепями. Элементный состав смол: углерода – 79–87%, водорода – 8,5–9,5%, кислорода – 1–10%, серы – 1–10%, азота – до 2%, а также другие элементы, включая металлы. Молекулярная масса смол – 300–2500. Переход от смол к асфальтенам сопровождается повышением доли атомов углерода в ароматических структурах с увеличением степени их конденсированности. Число углеродных атомов в соединениях, составляющих смолы, – 80–100. По сравнению с асфальтенами смолы имеют большее число и длину боковых алифатических цепей. Отношение С : Н = 0,6÷0,8. Температура размягчения составляет 35÷80 °С.

Асфальтены рассматриваются как продукт уплотнения смол. По сравнению с другими компонентами битумов они не растворимы в насыщенных углеводородах нормального строения, смешанных полярных растворителях, растворимы в бензоле, его гомологах, сероуглероде и четырех-

хлористом углеводе. Плотность асфальтенов $> 1 \text{ г/см}^3$. Элементный состав, % мас.: углерода – 80–84, водорода – 7,5–8,5, серы – 4,6–8,3, кислорода – до 6, азота – 0,1. Молекулярная масса асфальтенов – 1200–200000. Степень цикличности асфальтенов и соотношение в них ароматических, нафтеновых и гетероциклических колец, степень конденсированности колец колеблется в широких пределах, химический состав асфальтенов вследствие их сложности изучен недостаточно. Отношение С : Н для асфальтенов – 0,94–1,3. Асфальтогеновые кислоты и их ангидриды стабилизируют коллоидную структуру битума и растворяются в хлороформе. Плотность асфальтогеновых кис-лот $> 1 \text{ г/см}^3$.

Карбены и карбоиды являются высокоуглеродистыми продуктами высокотемпературной переработки нефти и ее остатков. Карбены не растворяются в четыреххлористом углеводе, карбоиды – в сероуглеводе. Содержание и химический состав каждого компонента битума влияет на его физико-химические свойства.

Результаты исследований показывают, что при понижении отношения масел к асфальтенам увеличивается вязкость. Ароматические соединения и смолы практически одинаково влияют на свойства битумов. Пенетрация почти не зависит от суммы ароматических соединений и смол, а определяется соотношением насыщенных соединений и асфальтенов; с возрастанием этого соотношения температура размягчения повышается. При содержании в битуме менее 20 % асфальтенов температура размягчения изменяется в обратной зависимости от пенетрации; при повышении отношения насыщенных соединений к асфальтенам температура размягчения понижается.

Температура хрупкости, подобно пенетрации, не зависит от суммы ароматических соединений и смол, а определяется в основном отношением насыщенных соединений к асфальтенам. В области низких значений ($-18 \text{ }^\circ\text{C}$) температура хрупкости практически зависит от содержания насыщенных соединений. Интервал пластичности определяется в основном отношением «(ароматические соединения + смолы) : асфальтены». С увеличением величины этого отношения, а также содержания насыщенных соединений интервал пластичности уменьшается. Растяжимость битумов при $25 \text{ }^\circ\text{C}$ обычно выше 100 см при отношении насыщенных соединений к асфальтенам, равном 2,3. Понижение этого отношения вызывает резкое уменьшение растяжимости до нуля, а повышение – постепенное уменьшение, особенно при $15 \text{ }^\circ\text{C}$.

На свойства битумов влияют характеристики их компонентов. Строение и структура асфальтенов играют решающую роль и зависят главным образом от технологии получения битумов, а незначительно – от природы сырья. Степень конденсации ароматических соединений и смол влияет

на свойства битумов. Так как в битуме содержится до 40 % смол, их свойства оказывают решающее влияние на его растяжимость, адгезию и когезию.

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, то есть отношение числа атомов углерода, находящихся в ароматических кольцах, к общему числу углеродных атомов в молекуле. За меру ароматичности принимают коэффициент растворяющей способности. Парафиновые соединения, содержащиеся в мальтеновой фракции, не обладают растворяющей способностью по отношению к асфальтенам; растворяющая способность нафтеновых соединений в три раза меньше, чем ароматических. Увеличение ароматичности масляного компонента битума, уменьшение отношения асфальтенов к смолам ослабляют прочность структуры битумной системы. Это происходит в результате большего диспергирования асфальтеновых мицелл в масляных фракциях, обладающих большей растворяющей способностью. В результате битум переходит в состояние золя и теряет вязкостно-эластичные свойства, что приводит к понижению температуры размягчения и пенетрации при 0 °С, повышению температуры хрупкости и увеличению индекса пенетрации, то есть к увеличению крутизны вязкостно-температурной кривой.

Парафиновые соединения, содержащиеся в битумах, отличаются от парафиновых углеводородов, вводимых в битум извне, с чем и вызвано их иное влияние на свойства битумов. Твердые парафины как кристаллические вещества не обладают пластическими и клеящими свойствами; покрывая тонкой пленкой битум, они ухудшают его способность к растяжимости и снижают температурный интервал пластичности, прочность и адгезию к поверхности минеральных материалов. Последние исследования влияния твердых парафинов на свойства окисленных дорожных битумов показали, что свойства битумов зависят не только от содержания этих компонентов, но и от структуры их молекул.

При исследованиях под микроскопом в маслах и смолах не обнаруживаются кристаллы парафина, что объясняется их хорошей растворимостью в этих компонентах. Это ставит под сомнение устаревшие взгляды на отрицательные свойства парафиновых битумов. В результате охлаждения битума парафины в течение длительного времени остаются в растворенном виде.

К основным эксплуатационным свойствам битумов относятся:

- *пенетрация* – этот показатель характеризует глубину проникания тела стандартной формы в полужидкие и полутвердые продукты при определенном режиме, обуславливающим способность этого тела проникать в

продукт, а продукта – оказывать сопротивление этому проникновению. Пенетрация косвенно характеризует твердость битума и измеряется в десятых долях миллиметра (ГОСТ 11501-78);

- *температура размягчения* – это температура, при которой битумы из относительно твердого состояния переходят в жидкое. Испытание проводят по ГОСТ 11506-73 методом «Кольцо и Шар» (КиШ);

- *температура хрупкости* – это температура, при которой материал разрушается под действием кратковременно приложенной нагрузки. Температура хрупкости характеризует поведение битума при низких температурах (чем она ниже, тем выше качество битума); определяется по ГОСТ 11507-78. Сущность метода заключается в охлаждении и периодическом изгибе образца битума и определении температуры, при которой появляются трещины или образец битума ломается;

- *растяжимость (дуктильность)* битума характеризуется расстоянием, на которое его можно вытянуть в нить до разрыва. Этот показатель косвенно характеризует силы межмолекулярного взаимодействия компонентов битума и его прилипаемость к различным материалам. Растяжимость битумов определяется по ГОСТ 11505-75. Дорожные нефтяные битумы имеют высокую растяжимость – более 40 см;

- *индекс пенетрации* – характеризует степень коллоидности битума или отклонение его состояния от вязкостного и определяется по эмпирической формуле, на основе которой составлена номограмма;

- *адгезия (прилипание)* объясняется образованием двойного электрического поля на поверхности раздела пленки битума и минерального материала. Адгезия битумов зависит от полярности компонентов битума (асфальтенов и мальтенов) и характеризуется электропроводностью растворов этих веществ в неполярных растворителях. Адгезия битума к минеральному материалу характеризуется также поверхностным натяжением на границе их раздела.

Качество битума оценивается также такими показателями, как вязкость, когезия, плотность; тепловыми, оптическими, диэлектрическими свойствами, а такие показатели качества, как потеря массы битума и изменение пенетрации после прогрева, характеризуют поведение битумов в процессе эксплуатации, срок службы асфальтобетонного покрытия.

- *условная вязкость* определяется по ГОСТ 11503-74.

- *температура вспышки и воспламенения* определяют по ГОСТ 4333-48.

- измерение массы после прогрева определяют по ГОСТ 18180-72. Данный показатель характеризует стабильность битума при продолжительном хранении при повышенных температурах.

1.5. Технологические схемы процесса получения окисленных битумов

Основным аппаратом для производства окисленных битумов является пустотелая колонна (обычно высотой 15–25 м и диаметром 34 м). Принципиальная схема окисления в колонне с утилизацией тепла представлена на рис. 1.1.

Сырье закачивается в колонну под уровень жидкости. Внизу колонны через маточник диспергируется воздух. Битум откачивается с низа колонны, а отработанные газы выводятся с верха колонны. Холодное сырье подогревается за счет тепла реакции окисления.

При получении глубокоокисленных битумов дополнительный съем тепла осуществляется впрыском воды в газовое пространство или через маточник вместе с воздухом.

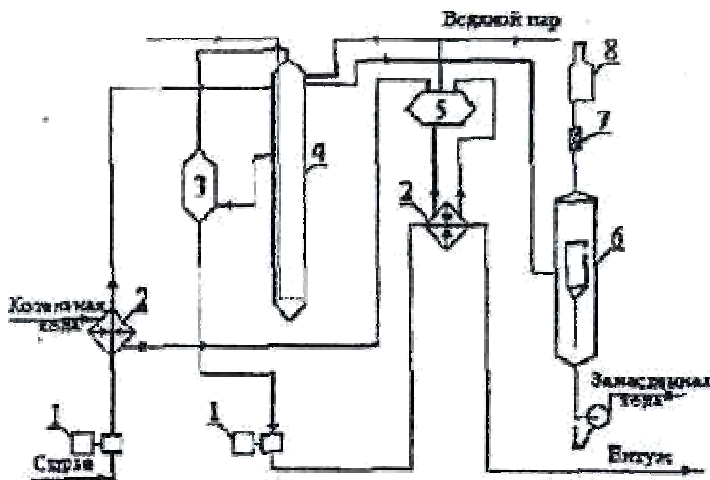


Рис.1.1.Принципиальная схема окисления в колонне с утилизацией тепла.

1– кипятильник; 3 – уравнивающая емкость; 4 – окислительная колонна; 5 – парогенератор; 6 – сепаратор с циклоном; 7 – огнепреградитель; 8 – печь дожига

На рис. 1.2 приведена схема непрерывно действующей битумной установки без циркуляции продукта. Несколько вертикальных кубов расположено так, что сырье и частично окисленный продукт самотеком перетекают из одного куба в другой. Кубы снабжены маточниками для подачи воздуха. Сырье и частично окисленный продукт окисляются во всех кубах одновременно.

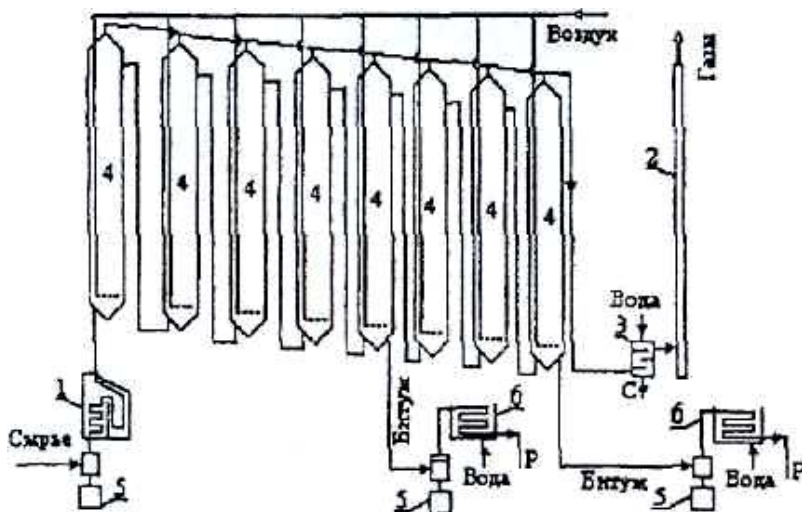


Рис. 1.2. Принципиальная технологическая схема непрерывной битумной установки с кубами-окислителями:

- 1 – печь; 2 – вытяжная труба; 3 – конденсаторы смешения;
 4 – кубы - окислители; 5 – насосы; 6 – холодильник;
 С – сконденсированные продукты; Р – раздаточник.

Наиболее экономичным окислительным аппаратом при производстве широкого ассортимента битумов является пустотелая колонна. Однако она имеет существенный недостаток - невысокая степень использования кислорода воздуха, необходимость постоянного контролирования уровня сырья в колонне. Для устранения этих недостатков было предложено проводить окисление в одной полностью заполненной сырьем колонне с перетеканием его во вторую колонну (рис. 1.3).

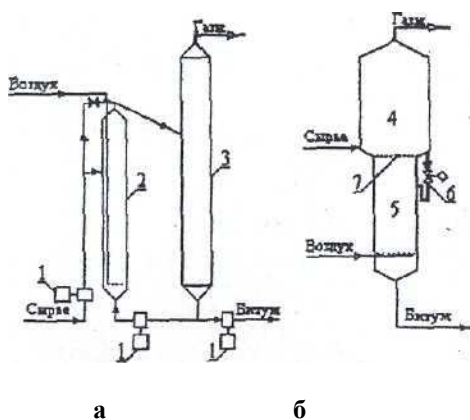


Рис. 1.3. Принципиальная схема окисления:

- а – в заполненной колонне с отдельной секцией сепарации;
 б – окислительная колонна с квенчинг-секцией:
 1 – насосы; 2 – первая колонна (зона реакции); 3 – вторая колонна (зона реакции); 4 – секция квенчинга и сепарация;
 5 - секция окисления; 6 - переток с регулирующим клапаном и гидравлическим затвором; 7 - разделительная тарелка

На этом рисунке показана колонна с квенчинг-секцией, позволяющая поддерживать более высокую температуру процесса, высокую степень использования кислорода воздуха, а также устранить закоксовывание стенок зоны реакции окисления.

Процесс окисления с квенчинг-секцией на существующем оборудовании позволяет получить положительный эффект, но приводит к дополнительным затратам на перекачивание рециркулята. Для получения строительных и дорожных битумов было сконструировано разделение секции реакции и секции сепарации. Сырье попадает сначала в секцию сепарации, оттуда вместе с рециркулятом направляется в секцию реакции по перетоку. Благодаря разделительному устройству, реорганизованному движению потоков жидкой и газовой фаз и квенчингу сырьем поддерживаются разные температуры по высоте жидкой фазы в колонне: в секции реакции—относительно высокая, обеспечивающая полное использование кислорода воздуха; в секции сепарации—низкая, исключающая закоксовывание газового пространства.

Технико-экономические показатели процесса окисления с квенчинг-секцией превосходят соответствующие показатели, характерные для других окислительных аппаратов.

Производство окисленных битумов в кубах с механическим перемешиванием, в частности с применением турбинных мешалок, не нашло широкого применения в промышленности. Особенностью ее окислительного куба является наличие турбинной мешалки с плоскими лопастями и четырех вертикальных ребер. Исследование процесса окисления на данной установке показало возможность интенсификации процесса за счет увеличения поверхности контакта фаз, однако применение механического перемешивания связано с дополнительными энергетическими затратами, частыми поломками и выходом из строя мешалки.

На рис. 1.4 представлена схема установки производства битумов, состоящей из двух блоков (на первом получают строительные битумы, на втором – дорожные вязкие) [7].

Гудрон через печь П-1 поступает в емкость Е-1, а затем в смесителях М-1 и М-2 контактирует с воздухом и рециркулирующим окисленным продуктом. Смесь направляется в трубчатые реакторы первого блока Р-1, Р-2. Продукты окисления из реакторов переходят в испаритель К-1, где происходит отделение газообразной фазы от жидкой. Газы (воздух, пары отгона, окислы углерода и серы) через холодильник Х-1 направляются в

сепаратор К-3, из которого несконденсировавшиеся газы окисления выводятся на сжигание в печь П-3, а отгон – через холодильник Х-5 с установки.

Окисленный продукт с низа испарителя К-1 частично возвращается в смесители М-1 и М-2 на рециркуляцию, а балансовый избыток откачивается в емкости Е-3–Е-6. Из емкостей строительный битум поступает на розлив в крафтмешки и автобитумовозы.

Дорожные битумы получают окислением асфальта деасфальтизации по схеме, аналогичной описанной выше (смесители М-3 и М-4 → испаритель К-2). Окисленный продукт из испарителя К-2 подается в смеситель М-5 на компаундирование с поверхностно-активными веществами и экстрактом селективной очистки масел, а затем попадает в емкости Е-7 – Е-14. Если на предприятии отсутствуют асфальты и экстракты, то дорожные битумы получают окислением гудрона.

Дорожные вязкие битумы разливаются из емкостей Е-7 и Е-8 в железнодорожные цистерны, бункерные полувагоны и автобитумовозы. Для получения дорожных жидких битумов вязкие битумы в смесителе М-6 смешиваются с разжижителем–керосино-газойлевой фракцией.

Технологический режим данной установки:

Температура, °С:

сырья на входе в установку 100-120;

окисления в Р-1 – Р-4 260;

битума после Х-2, Х-3, Х-4 170;

Давление, кг/см²:

воздуха на входе в смесители 9;

смеси на входе в Р-1 – Р-4 8;

Расход воздуха, м³/м³ продукта 100-150;

Отношение рециркулят : сырье 6 : 1;

Материальный баланс приведенной установки дается в разд. 2.5.1.

1.6. Интенсификация процесса получения

нефтяных битумов

Интенсификация производственных процессов направлена на увеличение их экономической эффективности в результате целенаправленного влияния на производительность оборудования, сокращение затрат материалов, энергии, улучшение качества продукции, снижение затрат труда и повышение эффективности автоматического регулирования. Постановка задач интенсификации может быть различной: совершенствование существующего технологического процесса и существующего оборудования или разработка принципиально нового оборудования и методов для его реализации.

Рассматривая методы и принципы интенсификации процесса производства окисленных битумов, можно выделить два подхода. Первый заключается в достижении интенсификации процесса производства битумов за счет применения механизации и автоматизации при сохранении традиционного технологического оборудования. Увеличивают производительность окислительных аппаратов, повышают температуру или увеличивают нагрузку по воздуху, используют катализаторы или устройства для более эффективного контактирования воздуха с сырьем. Второй способ интенсификации процесса производства окисленных битумов базируется на теории регулируемых внешними воздействиями сил межмолекулярных воздействий и фазовых переходов. Вводят различные активирующие добавки, воздействуют на гудрон механическими и энергетическими полями, которые способны изменять дисперсную структуру нефтяных остатков и тем самым изменять интенсивность процесса окисления и свойства получаемых битумов.

В последнее время с целью интенсификации контакта между сырьем и воздухом и сокращения времени процесса предложен ряд конструкций реакторов. Сравнение предложенных и применяемых конструкций, а также подбор наиболее эффективной из них имеют большое практическое значение.

Длительность процесса окисления зависит от произведения расхода воздуха на удельную поверхность контакта. Для уменьшения времени окисления удельную поверхность целесообразно увеличивать. Увеличение расхода воздуха экономически целесообразно до момента чрезмерного увеличения размеров пузырьков при достаточно высокой удельной поверхности контакта фаз. В последнее время получили распространение эффективные способы диспергирования самого гудрона введением в него диспергирующих добавок и применением физических полей различной интенсивности и частоты [8]. Высокая степень диспергирования кислорода в гудроне обеспечивается введением в него оптимальных количеств различных ароматических добавок нефтяного происхождения, вызывающих снижение поверхностного натяжения, измеренного при температуре окисления [9]. Авторы связывают это не только с образованием более высокодисперсной газовой эмульсии, но и диспергированием сложных структурных единиц (ССЕ) самого гудрона. Легко осуществим прием диспергирования исходного сырья путем использования компаундированных смесей, например смеси гудрона с асфальтом или высокосмолистой нефтью в оптимальном соотношении [10].

В одной из последних работ [11] для интенсификации получения окисленных битумов рекомендуется использовать диспергирующую присадку С-150, представляющую собой кальциевые соли сульфокислот, а также продукты нейтрализации кислых гудронов гидроксидом кальция.

В качестве активирующей добавки была исследована полиалкилбензолная смола [12]; найдена оптимальная концентрация добавки, при которой наблюдаются наибольшие изменения структурно-группового состава надмолекулярных структур, свидетельствующие об углублении процесса окисления.

Обзор литературы показывает также положительное воздействие на интенсивность окисления ультразвука. В жидкости при прохождении ультразвуковой волны последовательно образуются области сжатия и разрежения, протекает кавитационный процесс образования газовых или паронаполненных пузырьков и пустых полостей [13]. При исследовании нефтяных дисперсных систем (НДС) установлено, что кроме диспергирующего эффекта ультразвуковое воздействие вызывает изменение группового и соответственно фракционного состава: увеличивается содержание смолисто-асфальтеновых веществ и снижается содержание парафинафтеновых и ароматических углеводородов. Эти явления послужили основой для реализации в промышленных условиях технологии окисления гудрона под действием ультразвука, включающей в качестве обязательного элемента кавитационно-вихревой аппарат с целью обеспечения развитой поверхности контакта между газовой и жидкой фазами [14].

За рубежом используют реактор, в полость которого вмонтирована труба для улучшения массообмена. В результате диспергирования воздуха образуется пена, которая поднимается вверх по внутренней трубе, поступает в пространство между стенами реактора и трубы и движется вниз. Таким образом осуществляется циркуляция жидкого продукта.

В патентной литературе приводится ряд устройств для процесса получения битума. С целью повышения качества, снижения энергоемкости процесса реактор снабжают вибрационным распылителем и газодинамическим излучателем, установленным соответственно на выходных патрубках подачи исходного продукта и воздуха [15].

В технической литературе указываются также попытки ускорить процесс окисления сырья и придать определенные свойства окисленному битуму, применяя окислители, катализаторы и инициаторы [1, 2, 16]. Большинство из них инициируют реакции уплотнения молекул сырья в асфальтены, не обогащая битумы кислородом.

Уменьшению продолжительности окисления способствует применение в качестве катализатора хлорного железа. При этом вода испаряется и оставляет хлорное железо, диспергированное в битуме.

При добавлении до 5 % мас. серы продолжительность окисления сокращается в несколько раз. Присутствие серы и сернистых соединений в сырье способствует улучшению свойств окисленных битумов.

В патентной литературе [17, 18] приводятся способы получения окисленного битума в присутствии продукта сжигания осадка сточных вод, окатышей горно-обогатительных комбинатов, используемых в качестве катализаторов.

1.7. Модифицирование битумов.

Для получения нефтяных битумов улучшенного качества с требуемыми эксплуатационными свойствами необходимо применение и подбор оптимального качества сырья или модифицирование свойств окисленных битумов различными добавками.

В настоящее время в производстве нефтяных битумов уделяется внимание получению модифицированных битумных материалов. Главной целью модифицирования является получение битумов или материалов на их основе, которые позволили бы расширить интервал пластичности битумов; усилить адгезию к металлическим и минеральным материалам; увеличить устойчивость к старению; обеспечить коллоидную и механическую прочность; расширить рабочий интервал температур; обеспечить экологическую безопасность получения и применения модифицированных битумов и др.

Необходимо отметить, что в пользу модифицирования говорит хорошая совместимость битумов с различными органическими веществами и полимерами, которые способны придать битуму специфические улучшенные свойства. В битуме содержатся высокомолекулярные соединения и группы с поверхностно-активными центрами (ПАВ). В результате приготовления модифицированных битумных материалов образуется устойчивая (стабильная) коллоидная система, способная обеспечить выполнение ряда требований, предъявляемых к материалам для конкретного применения.

Регулировать свойства битумов возможно посредством изменения их дисперсной структуры специально подобранными добавками.

В результате подбора наилучшего соотношения битум–добавка можно достичь улучшения одного или нескольких свойств готового битумного материала. Добавки-модификаторы грубо можно классифицировать на пластифицирующие, структурирующие и комбинированные. Это обусловлено их химической природой и способностью распределяться в битуме. Структурирующие добавки образуют самостоятельную дисперсную фазу, увеличивают температуру размягчения и хрупкости, снижают значение пенетрации. Пластифицирующие добавки дополняют дисперсионную среду всей системы,

тем самым снижают температуру размягчения и хрупкости, увеличивают пенетрацию. Основные критерии подбора добавок—это хорошая совместимость ее в битуме, высокая температура кипения или приемлемая температура плавления, доступность, дешевизна, нетоксичность, технологичность, возможность улучшать физико-химические и эксплуатационные свойства битума.

С экономической точки зрения в качестве модифицирующих добавок желательно использовать побочные продукты

или отходы нефтеперерабатывающих и нефтехимических производств. При исследовании получения вязких дорожных битумов (ГОСТ 22245-90) было установлено, что методом окисления гудрона и компаундирования битума с различными добавками можно достичь положительных результатов по увеличению интервала пластичности, срока службы и адгезии к минеральному материалу, а также увеличить скорость процесса окисления. С увеличением адгезии увеличивается и срок службы вяжущего материала в дорожном покрытии.

Кровельные высокопластичные битумы (ГОСТ 9548-74) получить окислением гудрона достаточно проблематично, так как в составе мальтеновой части преобладают ароматические и нафтоароматические углеводороды, способные при окислении придать битуму неудовлетворительные значения пенетрации, в связи с чем при получении пластичных кровельных битумов используются добавки-пластификаторы, которые можно вводить как в сырье при окислении, так и в готовый битум методом смешения. Было установлено, что из всех исследованных добавок наиболее приемлемой (дешевой, доступной, технологичной) является отход производства полиэтилена—низкомолекулярный полиэтилен (НМПЭ), а также комбинированные добавки НМПЭ с различными нефтяными остатками. Данный способ позволяет регулировать увеличение пенетрации битума при 25 °С и при 0 °С, снизить температуру хрупкости до -35 °С при стандартной температуре размягчения битумов марок БНК 90/40 и БНК 90/30. НМПЭ играет роль комбинированной добавки, пластифицирует и структурирует коллоидную структуру битума, а нефтяные остатки, содержащие достаточно большое количество мальтеновой части, регулируют соотношение дисперсная фаза—дисперсная среда в битуме.

Строительные битумы (ГОСТ 6617-76) по своим свойствам не всегда отвечают современным требованиям для их ис-

пользования, поэтому возможность улучшить такие свойства, как пенетрация, трещиностойкость, является актуальной. Это

возможно модифицированием строительных битумов такими отходами производств, как полиэтилен (отработанный), остаток производства ацетапропил-ацетата, НМПЭ, кубовые остатки производства спиртов, нефтяные остатки нефтепереработки и др.

В качестве эффективной структурообразующей добавки к маловязким битумам и нефтяным остаткам могут успешно применяться нефтеполимерные смолы (НПС). Введение НПС в маловязкие битумы и нефтяные остатки способствует образованию вязущего с пространственной структурой, что повышает вязкость и когезионную прочность вязущего материала.

2. МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ К ВЫПОЛНЕНИЮ КУРСОВОГО И ДИПЛОМНОГО ПРОЕКТОВ

При выполнении курсовых или дипломных проектов пояснительная записка должна содержать следующие разделы:

- введение;
- литературный обзор;
- выбор принципиальной технологической схемы и обоснование выбора параметров ведения процесса, описание работы технологической схемы производства;
- исходные данные для проектирования;
- материальный баланс производства;
- технологический расчет окислительных колонн (материальные и тепловые балансы, основные размеры колонн);
- расчет вспомогательного оборудования (печи, конденсатора–холодильника, сепаратора, водоотделителя, теплообменника для охлаждения битума, воздушного компрессора, емкостей и насосов);
- лабораторный контроль производства и нормы технологического режима;
- техника безопасности и охрана труда на производстве.

2.1. Введение

В этом разделе проекта на основании изучения литературных источников приводятся данные об актуальности и основных задачах битумного производства, проблемах получения качественных нефтяных битумов, перспективах развития, методах интенсификации и реконструкции производства.

2.2. Литературный обзор

Данный раздел включает освещение материала по свойствам и классификации битумов, химизму и кинетике процесса окисления, основным методам получения нефтяных битумов, влиянию технологических параметров на процесс окисления и свойства полученных битумов, области применения битумов. В литературном обзоре для дипломного проекта представляется материал о дисперсной структуре битумов, методах интенсификации произ-

водства, механизме модифицирования битумов добавками, полимербитумных композициях, особенностях конструкции аппаратов для окисления сырья и другие материалы, предусмотренные автором проекта.

2.3. Выбор принципиальной технологической схемы установки и параметров для ведения процесса окисления

При выборе технологической схемы установки сравниваются технико-экономические показатели работы периодических, полунепрерывных и непрерывных установок, их достоинства и недостатки. На основании анализа производят выбор наиболее рационального способа получения окисленных битумов.

В этом разделе приводят краткую характеристику выбранного варианта, его основные преимущества и недостатки. На формате А4 прилагают принципиальную технологическую схему процесса получения окисленных битумов..

На основе литературных и практических данных (или результатов эксперимента) выбирают основные параметры ведения процесса: температура, расход воздуха, давление, число дней работы установки в году и другие параметры. Затем дается описание технологической схемы проектируемой установки.

2.4. Исходные данные для проектирования

Исходные данные для проектирования предлагаются руководителем проекта или основываются на данных действующих битумных установок. К ним относятся:

- производительность по сырью;
- качество сырья (плотность, температура размягчения по методу КиШ, условная вязкость, температура вспышки);
- ассортимент и качество получаемых битумов (марка по ГОСТ, где определены такие основные эксплуатационные характеристики, как температуры размягчения и хрупкости, пенетрация, дуктильность, адгезия к минеральному материалу, плотность битума), а также их применение;
- условия процесса окисления (температура, давление, расход воздуха, выход битума).

В табл. 2.1 приведены условия процесса получения из гудрона окисленных битумов с температурой размягчения в интервале 47–53 °С, при температуре 250 °С и давлении 0,1–0,3 МПа.

Таблица 2.1. Условия для получения дорожных битумов в окислительных колоннах

Марка битума	$W, \text{ч}^{-1}$	$g_{\text{возд.}}, \text{м}^3/\text{т}$	$u_{\text{возд.}}, \text{м}^3/\text{с}$	$t_{\text{разм.}}, \text{°C}$
БНД – 40/60	0,25	66	0,080	53
БНД – 60/90	0,30	45	0,065	50
БНД– 90/130	0,35	30	0,051	47

Примечание: W – объемная скорость подачи гудрона;

$g_{\text{возд}}$ – удельный расход воздуха, $u_{\text{возд.}}$ – линейная скорость воздуха,

$t_{\text{разм.}}$ – температура размягчения битума.

Ниже приведены значения выхода битума из гудрона с плотностью 985 кг/м³ в зависимости от степени окисления:

Выход битума (γ), % мас.	99	98	97	96	94	92	85
$t_{\text{разм.}} \text{ битума, °C}$	40	45	48	52	70	90	120

Для остаточных битумов выход можно рассчитать по эмпирическим зависимостям:

$$G_{\bar{\sigma}} = 4,9 \cdot \chi$$

или

$$G_{\bar{\sigma}} = V + 667 \cdot (\rho - 1,02) \quad (2.1)$$

где: $G_{\bar{\sigma}}$ – выход битума, % мас. от нефти; χ – коксуемость нефти (гудрона) по Конрадсону, % мас.; V – выход остатка перегонки нефти (гудрона), % об.; ρ – плотность остатка, кг/м³.

Если окислению подвергается гудрон с добавками, то выход битума будет определяться экспериментально или приниматься на 1–2 % мас. больше или меньше в зависимости от вида добавки.

На основании анализа данных по работе окислительных колонн непрерывного действия можно при расчетах принимать удельные расходы воздуха на окисление сырья, приведенные в табл. 2.2.

По данным Н.Н. Черножухова [19], расход воздуха на окисление составляет 50–400 м³/т сырья в зависимости от марки получаемого битума.

Таблица 2.2. Нормы расхода воздуха для колонн окисления в зависимости от перерабатываемого сырья

Нефть	Норма расхода воздуха, м ³ /м ³ сырья	
	Для дорожного битума	Для строительного битума
Смесь ухтинских нефтей	32	72
Ромашкинская нефть	40	90
Смесь западно-украинских нефтей	90	135
Смесь западно-сибирских нефтей	125	225

2.5. Технологические расчеты

Целью технологического расчета окислительной колонны является определение ее размеров, материальных и тепловых потоков.

2.5.1. Материальный баланс установки

Если установка предусматривает производство нескольких марок окисленных битумов, то для составления материального баланса установки необходимо рассчитать материальный баланс каждой колонны в отдельности в зависимости от ее производительности.

В табл. 2.3 приводится материальный баланс установки, производящей дорожные и строительные битумы окислением смешанного сырья.

Таблица 2.3. Материальный баланс установки, производящей дорожные и строительные битумы окислением смешанного сырья

Поступило	% мас.	Получено	% мас.

Гудрон	23,7	Битумы дорожные	74,2
Асфальт деасфальтизации гудрона	15,0	БНД200/300,	
Экстракт селективной очистки	32,9	БНД 130/200	15,7
Поверхностно-активные вещества	3,7	БНД 90/130	15,0
Всего	100,0	БНД 60/90	28,5
Воздух	12,28	Битумы строительные	23,1
Итого	112,28	БН- 1V	11,9
		БН- V	11,2
		Отгон	1,3
		Газы окисления	13,68
		Всего	112,28

2.5.2. Материальный баланс колонны окисления¹

Подбирают исходные данные, необходимые для расчета:

- производительность колонны по сырью, G_F , т/год;
- марку получаемого битума, его температуру размягчения, $t_{разм.}$, °С;
- качество сырья: температуру размягчения, $t_{разм.}$, °С, плотность ρ_4^{20} , кг/м³;
- условия процесса: удельный расход воздуха ($g_{возд.}$) на сырье, м³/т; температуру t , °С; давление (P), МПа; объемную скорость подачи сырья (w), ч⁻¹.

При числе рабочих дней работы установки в году, равном значению «n», производительность колонны в кг/ч равна

$$G_f = G_F \cdot 10^3 / (n \cdot 24), \text{ кг/ч.} \quad (2.2)$$

Выход готового продукта:

$$G_{\sigma} = \gamma \cdot G_f / 100, \text{ кг/ч.} \quad (2.3)$$

¹ В случае процесса Битурокс в материальном балансе следует учесть количество технологической воды, подаваемой для поддержания заданной температуры в реакторе: $G_{вод} = (\alpha \times G_f) / 100$; G_f – производительность реактора (кг/ч); α принимаем 3 – 4,8 % на сырье, в зависимости от расхода сырья и условий протекания процесса.

Значение « γ » берется в зависимости от температуры размягчения готового продукта (стр. 51).

Общий расход воздуха:

$$G_{\text{возд.}} = g_{\text{возд.}} \cdot G_f \cdot \rho_{\text{возд.}} / 1000, \text{ кг/ч.} \quad (2.4)$$

где $g_{\text{возд.}}$ – удельный расход воздуха, м³/т сырья; $\rho_{\text{возд.}}$ – плотность воздуха, кг/м³.

Азот и инертные газы не участвуют в процессе окисления, поэтому количество азота равно суммарному количеству азота и инертных газов, поступающих в колонну с воздухом, то есть 0,77% мас.:

$$G_{N_2} = 0,77 \cdot G_{\text{возд.}}, \text{ кг/ч.} \quad (2.5)$$

Количество подаваемого на окисление кислорода:

$$G_{O_2} = 0,23 \cdot G_{\text{возд.}}, \text{ кг/ч.} \quad (2.6)$$

Содержание свободного кислорода в газах окисления зависит от высоты слоя гудрона в колонне, расхода воздуха и температуры. Эти зависимости приведены на рис. 2.1 и 2.2.

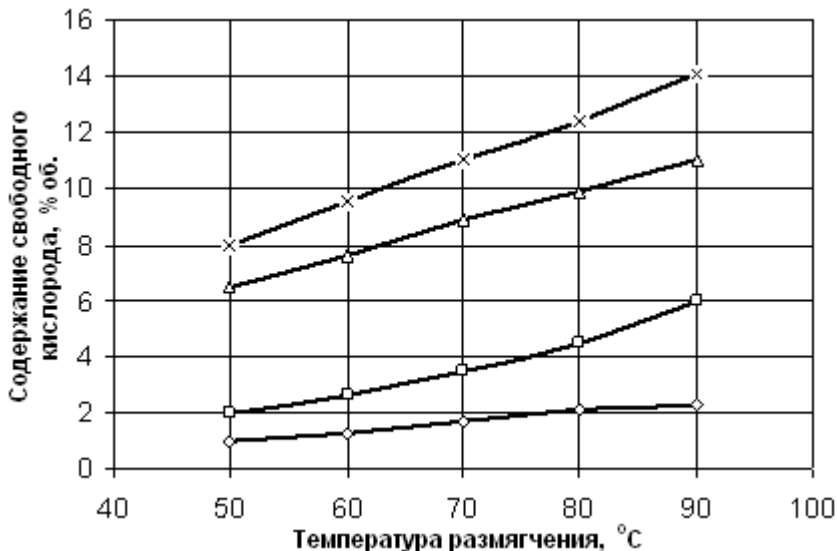


Рис. 2.1. Содержание свободного кислорода в газах окисления, отходящих из аппарата. 1 – окисление в трубчатом реакторе при 270 °С; 2 – окисление в колонне при 270 °С; 3 – окисление в кубе при 270 °С; 4 – окисление в кубе при 250 °С

Количество остаточного кислорода в газах окисления:

$$\sigma_{O_2}^f = \frac{\alpha \cdot \sigma_{\text{всзд}}}{100}, \text{ кг/ч} \quad (2.7)$$

Значение « α », то есть содержание свободного кислорода в газах окисления (% об.) определяется из графика 2.2. Для этого необходимо разность расхода воздуха в «кг/ч» перевести в «м³/ч».



Рис. 2.2. Зависимость содержания свободного кислорода в газах окисления от расхода воздуха в окислительной колонне при получении дорожных битумов

Рассчитываются количество и состав побочных продуктов окисления, выходящих из колонны. Принимают, что на образование CO_2 расходуется 30 % мас. кислорода, а на образование H_2O – 65 % мас. Образование других окислов несущественно.

Количество израсходованного кислорода:

$$G''_{\text{O}_2} = G_{\text{O}_2} - G'_{\text{O}_2}, \text{ кг/ч.} \quad (2.8)$$

Количество образующегося CO_2 :

$$G_{\text{CO}_2} = \frac{0,3 \cdot G''_{\text{O}_2} \cdot M_{\text{CO}_2}}{M_{\text{O}_2}}, \text{ кг/ч} \quad (2.9)$$

Количество образующейся воды:

$$G_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{0,65 \cdot G''_{\text{O}_2} \cdot M_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{1/2\text{O}_2}}, \text{ кг/ч,} \quad (2.10)$$

где: M_{CO_2} , M_{O_2} , $M_{\text{H}_2\text{O}}$ – молекулярные массы соответственно CO_2 , O_2 и H_2O .

Количество гудрона, пошедшее на образование CO_2 и H_2O :

$$G = (G_{\text{CO}_2} - 0,3 \cdot G''_{\text{O}_2}) + (G_{\text{H}_2\text{O}} - 0,65 \cdot G''_{\text{O}_2}), \text{ кг/ч}, \quad (2.11)$$

что составляет $(G/G_f) \cdot 100 \%$ (мас. от сырья).

Количество углеводородных газов и паров соляра в отходящих газах процесса окисления зависит от температуры окисления, содержания легких фракций в сырье, расхода воздуха. Количество углеводородных газов, образующихся в процессе, принимают равным 1–2 % мас., что составит

$$G_{\text{y.z.}} = K_1 \cdot G_f / 100, \text{ кг/ч}. \quad (2.12)$$

Расчет жидких продуктов в составе отгона производится с учетом соблюдения материального баланса:

$$G_{\text{ж.}} = K_2 \cdot G_f / 100, \text{ кг/ч}. \quad (2.13)$$

Физико-химические характеристики некоторых веществ приведены в табл. 2.4

Таблица 2.4. Физико-химические характеристики некоторых веществ

Соединение	Молекулярная масса	Плотность, ρ_4^{20} , кг/м ³	t-ра кипения, °C	Критическая t-ра, К	Критическое P, МПа
H ₂	2,016	0,09	-252,8	33,3	1,294
N ₂	28,0	1,25	-195,8	126,3	3,398
CO	28,0	1,25	-191,58	132,9	3,489
CO ₂	44,0	1,96	-78,5	304,3	7,381
H ₂ S	34,1	2,56	-60,3	373,6	9,007
O ₂	32,0	1,43	-18	154,8	5,08
SO ₂	64,0	2,86	-10	430,6	7,893
H ₂ O	18,0	1000	100	647,4	22,12

Черный соляр 1	180	758	250	681,4	1,66
Черный соляр 2	210	794	560	721,8	1,54

2.5.3. Тепловой баланс окислительной колонны.

Целью расчета теплового баланса колонны является определение избыточного тепла, которое необходимо отводить циркуляционным орошением или подбором необходимой температуры ввода сырья в колонну.

Приход тепла:

1. Тепло с сырьем определяется по формуле

$$Q_c = G_f \cdot t \cdot c, \text{ кДж/ч}, \quad (2.14)$$

где: c – теплоемкость гудрона, кДж/(кг • К); t – температура сырья на входе в колонну, °С

2. Тепло, выделяющееся при окислении гудрона:

$$Q_p = I \cdot G_f, \text{ кДж/ч}, \quad (2.15)$$

где I – энтальпия окисления гудрона, кДж/кг.

Энтальпия окисления гудрона определяется из графика. 2.3, зная температуру размягчения получаемого битума и температуру процесса окисления.

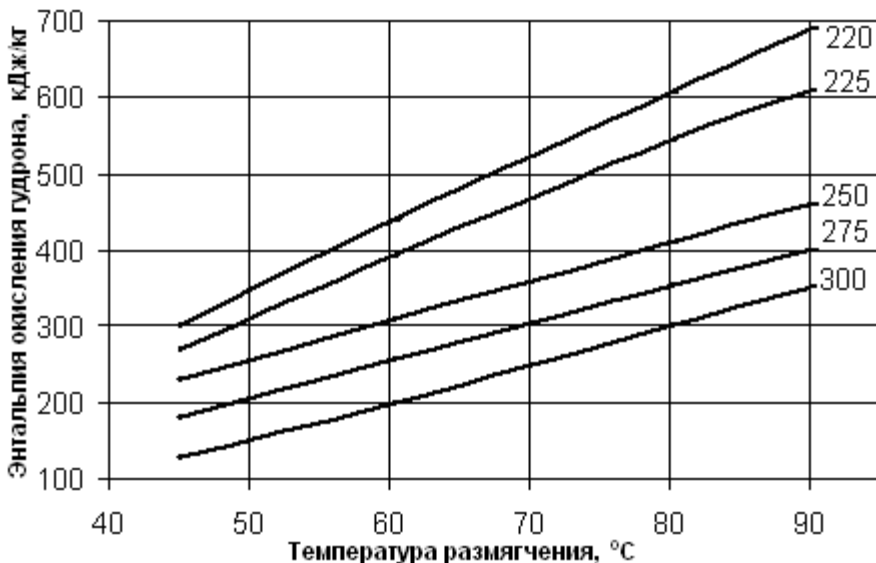


Рис. 2.3. Зависимость теплового эффекта окисления гудрона от достигаемой температуры размягчения битума при различной температуре окисления гудрона: 220, 225, 250, 275, 300°С.

3. Тепло с воздухом на окисление:

$$Q_{возд} = G_{возд} \cdot c_{возд} \cdot t_{возд}. \quad (2.16)$$

Температура воздуха, идущего на окисление – $t_{возд}$, °С

Теплоемкость воздуха при $t_{возд}$, кДж/кг К

Всего приход тепла:²

$$Q_{приход} = Q_c + Q_p + Q_{возд}, \text{ кДж/ч}. \quad (2.17)$$

² В случае процесса Битурокс формула будет иметь вид: $Q_{приход} = Q_c + Q_p + Q_{возд} + Q_{вод}$; $Q_{вод}$ – тепло, приходящее с технологической водой; $Q_{вод} = G_{вод} \cdot c_{вод} \cdot t_{вод}$; $G_{вод}$ – количество подаваемой для поддержания заданной температуры в реакторе воды, кг/ч, $c_{вод}$ – теплоемкость технологической воды при $t_{вод}$ °С, кДж/кг К; $t_{вод}$ – температура технологической воды, идущей в воздухопроводы, °С.

Расход тепла:

1. Тепло с битумом:

$$Q_{\bar{o}} = G_{\bar{o}} \cdot t \cdot c, \text{ кДж/ч}, \quad (2.17a)$$

где: c – теплоемкость битума, кДж/(кг · К); t – температура процесса окисления, °С.

2. тепло, уходящее с газами окисления и с отгоном

:

$$Q_{z,o} = \Sigma G_i \cdot c_i \cdot t, \quad (2.18)$$

где: G_i – количество отдельных составляющих газов окисления, кг/ч; c_i – теплоемкость отдельных составляющих газов окисления, кДж/(кг · К); t – температура процесса окисления, °С; или по формуле

$$Q_{z,o} = \Sigma G_i \cdot I_i, \quad (2.19)$$

где I_i – энтальпия отдельных составляющих газов окисления, кДж/кг.

Энтальпия составляющих вычисляется по формуле

$$I_i = (a + b \cdot t) \cdot t. \quad (2.20)$$

Коэффициенты «**a**» и «**b**» даны в таблице 2.5.

Таблица 2.5. Коэффициенты для расчета энтальпии составляющих газов окисления

Вещество	a	b · 10 ⁴
Кислород	0,909	1,5
Азот	1,014	1,21
Углекислый газ	0,845	3,93
Водяной пар	1,944	1,00

Энтальпия углеводородов (отгона) **I_{ув}** (кДж/кг) определяется при температуре верха колонны и плотности отгона по уравнениям:

Энтальпия жидких нефтепродуктов, кДж/кг:

$$I_{\text{ж}} = \frac{1,689 \cdot t + 0,0017 \cdot t^2}{\sqrt{0,9943 \cdot \rho_4^{20} + 0,00915}}, \text{ кДж/кг} \quad (2.21)$$

где ρ_4^{20} – плотность жидкости при температуре 20 °С, отнесенная к плотности воды при 4 °С; t – температура, при которой определяется энтальпия, °С.

Для углеводородных газов и паров при невысоких давлениях:

$$I_n = (210 + 0,457 \cdot t + 0,000584 \cdot t^2) \cdot (4,013 - \rho_4) - 309. \quad (2.22)$$

Потери тепла в окружающую среду ($Q_{\text{пот}}$) принимаются в количестве 5–10 % от количества тепла, приходящего в колонну

Всего расход тепла составляет³

$$Q_{\text{рас.}} = Q_{\text{б}} + Q_{\text{г.о.}} + Q_{\text{пот}}, \text{ кДж/кг.} \quad (2.23)$$

Определение температуры сырья на входе в колонну

Температура сырья на входе в колонну вычисляется, исходя из равенства прихода и расхода тепла, то есть по формуле

$$Q_{\text{прих.}} = Q_{\text{рас.}};$$

$$(G_f \cdot t \cdot c) + Q_p = Q_{\text{б}} + Q_{\text{г.о.}} + (0,05 \div 0,1) \cdot (G_f \cdot t \cdot c) + Q_p. \quad (2.24)$$

Если имеет место избыток тепла ($Q_{\text{изб}} = Q_{\text{прих.}} - Q_{\text{рас.}}$), то его можно снять разными способами:

1. Циркуляционным орошением. Количество циркуляционного орошения вычисляется по формуле

³ В случае процесса Битурокс формула будет иметь вид $Q_{\text{рас.}} = Q_{\text{б}} + Q_{\text{г.о.}} + Q_{\text{пот}} + Q_{\text{вод}}$; $Q_{\text{вод}}$ – тепло, снимаемое испаряющейся водой, кДж/ч; $Q_{\text{вод}} = \gamma \times G_{\text{вод}}$; γ – теплота испарения воды (кДж / кг); $G_{\text{вод}}$ – количество технологической воды, подаваемой для поддержания заданной температуры в реакторе, кг / ч.

$$G_{\text{цО}} = \frac{Q_{\text{изб}}}{I_1 - I_2}, \text{ кг/ч}, \quad (2.25)$$

где: I_1 и I_2 – энтальпии смеси при температурах вывода и ввода орошения;

2. За счет снижения температуры сырья, входящего в колонну окисления.

$$Q_{\text{изб}} = G_f \cdot (I_{\text{ок}} - I_{\text{сыр}}), \text{ кДж/ч}. \quad (2.26)$$

Отсюда

$$I_{\text{сыр}} = \frac{(I_{\text{ок}} - Q_{\text{изб}})}{G_f}, \text{ кДж/кг}. \quad (2.27)$$

3. Путем подачи холодной воды (в количестве G_w) через распылитель на верх окислительной колонны. Зная значения энтальпий подаваемой воды (I_w) и полученного водяного пара ($I_{\text{вп}}$) в окислительной колонне, можно рассчитать расход воды для охлаждения:

$$G_w = \frac{Q_{\text{изб}}}{I_{\text{вп}} - I_w}, \text{ кг/ч}. \quad (2.28)$$

Образующийся при этом водяной пар разбавляет отгон, снижая в нем относительное содержание кислорода, поэтому съём избыточного тепла подачей воды целесообразнее при получении строительных битумов в окислительной колонне, когда в отгоне содержание свободного кислорода может превышать 5 % об.

2.6. Механический расчет колонны окисления

2.6.1. Определение геометрических размеров колонны

Реакционный объем окислительной колонны определяется по производительности колонны по исходному сырью и объемной скорости ее подачи:

$$V_p = \frac{G_f}{\rho_f \cdot w}, \text{ м}^3, \quad (2.29)$$

где ρ_f – плотность сырья, кг/м³; w – объемная скорость подачи сырья, ч⁻¹.

Площадь поперечного сечения колонны вычисляется по формуле:

$$S = \pi \cdot D^2 / 4, \text{ м}^2, \quad (2.30)$$

где D – диаметр колонны, принимаемый равным от 1 до 3 м

Полезная высота слоя окисления:

$$h_1 = V_p / S, \text{ м}. \quad (2.31)$$

Рекомендуется, чтобы полезная высота колонны была не менее 10 м, а отношение H/D – не менее 3.

Высота газового пространства:

$$h_2 = D / 2, \text{ м} \quad (2.32)$$

Общая высота колонны:

$$H = h_1 + h_2, \text{ м} \quad (2.33)$$

Во избежание уноса капель жидкости высота газового пространства под уровнем жидкости не должна быть менее 4 м. Отношение H / D проверяется по данным рис. 2.4.

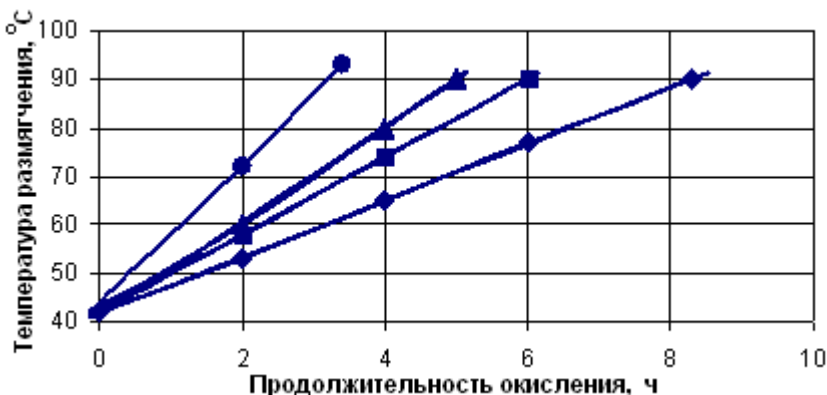


Рис. 2.4. Зависимость температуры размягчения битума от продолжительности окисления при различном соотношении высоты окислительной колонны к диаметру:

♦ - $H/D = 1$; ■ - $H/D = 2$; ▲ - $H/D = 3$; ● $H/D = 4$

Для проверки рассчитанного диаметра окислительной колонны необходимо определить по скорости подачи воздуха скорость паров и газов, покидающих колонну.

В условиях процесса скорость подачи воздуха:

$$V_{\text{возд.}} = \frac{G_{\text{возд}}}{\rho_{\text{возд}}} \cdot \frac{t + 273}{273} \cdot \frac{0,1}{P \cdot 3600}, \text{ м}^3/\text{с}. \quad (2.34)$$

Линейная скорость воздуха:

$$U_{\text{возд.}} = V_{\text{возд}} / S, \text{ м/с}. \quad (2.35)$$

Если расчетная скорость в колонне не превышает допустимой скорости, равной 0,1 – 0,12 м/с, то диаметр колонны принят правильно. Если же фактическая линейная скорость в колонне превышает значения допустимой скорости, то размеры окислительной колонны необходимо пересчитать.

2.6.2. Конструкция колонны и условия эксплуатации

Проектируемая колонна предназначена для производства окисленных битумов. Колонна состоит из цельносварного корпуса. Кроме этого в колонне имеются штуцера, предназначенные для подвода сырья, вывода продукта, замера температуры и давления. Аппарат оборудован люками-лазами для ремонта и обслуживания.

Аппарат работает под давлением. Избыточное давление в аппарате около 0,5 МПа, диаметр аппарата – D [мм], рабочая температура – около 300°C. Среда – битум. Условие работы аппарата – взрывоопасная среда и внутреннее давление. По условиям работы аппарат относится к I группе, поэтому процент контроля сварных швов принимается равным 100 % по ГОСТ 6996-86.

Расчетная температура T_R – это температура для определения физико-механических характеристик конструкционного материала и допускаемых напряжений. Она определяется на основании теплового расчета или результатов испытаний. Если при эксплуатации температура элемента аппарата может повыситься до температуры соприкасающейся с ним среды, расчетная температура принимается равной рабочей, но не менее 20 °C. Проектируемый аппарат снабжен изоляцией, препятствующей охлаждению или нагреванию элементов аппаратов внешней средой. Рабочая температура аппарата – $T=300$ °C. Расчетная температура – $T_p=300$ °C.

Рабочее давление P – максимальное избыточное давление среды в аппарате при нормальном протекании технологического процесса без учета допускаемого кратковременного повышения давления во время действия предохранительного устройства.

Расчетное давление P_R – максимальное допускаемое рабочее давление, на которое производится расчет на прочность и устойчивость элементов аппарата при максимальной их температуре. Как правило, расчетное давление может равняться рабочему давлению.

Расчетное давление может быть выше рабочего в следующих случаях: если во время действия предохранительных устройств давление в аппарате может повыситься более чем на 10 % от рабочего, то расчетное давление должно быть равно 90 % от давления в аппарате при полном открытии предохранительного устройства; если на элемент действует гидростатическое давление от столба жидкости в аппарате, значение которого свыше 5 % расчетного, то расчетное давление для этого элемента соответственно повышается на значение гидро-статического давления.

Поскольку аппарат снабжен предохранительным клапаном и рабочее давление $P > 0,07$ МПа:

$$P_{R1} = 1,1 \cdot P, \quad (2.36)$$

где P – рабочее давление, МПа.

Пробное давление для испытания аппарата определим по формуле

$$P_{пр} = 1,25 \cdot P_{R1} \cdot \frac{[\sigma]^{20}}{[\sigma]^{tR}}, \text{ МПа}, \quad (2.37)$$

где: $[\sigma]^{20}$ – допускаемое напряжение материала при 20 °С, МПа;

$[\sigma]^{tR}$ – допускаемое напряжение материала при расчетной температуре $T_p = 300$ °С, МПа.

Условное давление для выбора узлов и фланцевых соединений определим по формуле

$$P_{усл} \geq P_{R1} \cdot \frac{[\sigma]^{20}}{[\sigma]^{tR}}, \text{ МПа}. \quad (2.38)$$

По условиям работы аппарата, как в рабочих условиях, так и в условиях монтажа, ремонта, нагрузок от веса и вет-ровых нагрузок, выбираем сталь 16ГС – область применения от –40 °С до +475 °С, по давлению не ограничена. Выбрали по ОСТ 26-291-94, ГОСТ 5520-89 сталь 16ГС.

Допускаемые напряжения

Допускаемое напряжение – $[\sigma]$, (МПа) для стали 16ГС с толщиной стенки свыше 18 мм при $T_p=300$ °С определим по ГОСТ 14249-89.

Модуль продольной упругости

Выбираем расчетное значение модуля продольной упругости:

$$E=1,75 \cdot 10^5 \text{ МПа.}$$

Прибавки к расчетным толщинам конструктивных элементов

Прибавку c_1 на коррозию металла принимаем равной

$$c_1=3 \text{ мм.}$$

Прибавка на минусовое значение по толщине листа составляет

$$c_2=0,3 \text{ мм.}$$

Коэффициенты прочности сварных швов

Корпус имеет продольные и кольцевые сварные швы. Применим автоматическую сварку под слоем флюса со сплошным проваром. Для корпуса аппарата выбираем стыковые швы.

Значение коэффициента прочности сварных швов принимаем равным

$$\varphi=0,85.$$

2.6.3. Расчет на прочность и устойчивость корпуса

2.6.3.1. Расчет обечайки, нагруженной внутренним избыточным давлением

Цель расчета: расчет на прочность, определение толщины стенки аппарата, удовлетворяющая условиям прочности.

Расчетная схема аппарата приведена на рис 2.5.

Исходные данные для расчета:

- расчетное давление P_R , МПа;
- диаметр колонны D , мм;
- допускаемое напряжение при T °С, $[\sigma]$ МПа;
- коэффициент прочности сварного шва φ ;
- общая прибавка к толщине металла c , мм.

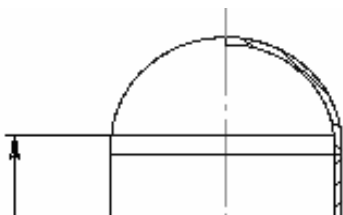


Рис 2.5. Расчетная схема аппарата
Толщина стенки аппарата
определяется по формулам

$$s_R = \frac{P_{R1} \cdot D}{2 \cdot [\sigma] \cdot \varphi R - P_{R1}}, \text{ мм}, \quad (2.39)$$

$$s \geq s_R + c, \quad (2.40)$$

где s – исполнительная толщина стенки, мм; D - внутренний диаметр аппарата, мм.

Исполнительная толщина стенки сосуда s (мм) принимается, а допусковое внутреннее избыточное давление для обечайки $[p]$, МПа рассчитывается по формуле

$$[p] = \frac{2 \cdot \varphi_p \cdot [\sigma] \cdot (s - c)}{D + (s - c)}, \text{ МПа}. \quad (2.41)$$

Условия применения расчетных формул:

$$\frac{s - c}{D} \leq 0,1, \quad (2.42)$$

2.6.3.2. Расчет днищ

Цель расчета: расчет на прочность, определение толщины эллиптического днища удовлетворяющего условию прочности.

Расчетная схема эллиптического днища приведена на рис. 2.6.

Исходные данные для расчета:

- расчетное давление P_R , МПа ;
- диаметр колонны D , мм;
- допускаемое напряжение при T °С , $[\sigma]$ МПа;
- коэффициент прочности сварного шва φ ;
- общая прибавка к толщине металла c , мм.

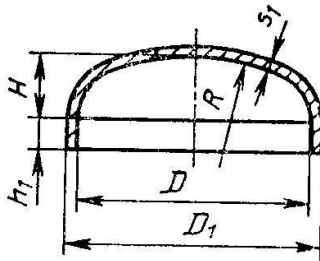


Рис. 2.6 – Днище

эллиптическое.

Для данной обечайки выбираются эллиптические отбортованные днища. Толщина стенки днища определяется по формулам:

$$s_R = \frac{P_{R1} \cdot R}{2 \cdot [\sigma] \cdot \varphi_R - 0.5 P_R}, \text{ мм.} \quad (2.43)$$

$$s_d \geq s + c \quad (2.44)$$

где R – радиус кривизны в вершине днища, м; $R = D$ - для эллиптических днищ c

$$H = 0,25 \cdot D \quad (2.45)$$

Принимаем толщину днищ стандартного значения s_d , мм.

Допускаемое внутреннее избыточное давление для днища, МПа определяется по формуле

$$[P] = \frac{2 \cdot \varphi_p \cdot [\sigma] \cdot (s_1 - c)}{R + 0.5 \cdot (s_1 - c)}, \text{ МПа.} \quad (2.46)$$

Условия применения расчетных формул для эллип-тических днищ:

$$0,002 \leq \frac{s_1 - c}{D} \leq 0,100. \quad (2.47)$$

Определим длину цилиндрической отбортованной части днища, м:

$$h_l > 0.8 \cdot \sqrt{D \cdot (s_1 - c)} \quad (2.48)$$

2.6.3.3. Расчет обечайки, нагруженной наружным давлением.

Исходные данные для расчета:

- расчетное наружное давление - P , МПа;
- диаметр колонны - D , мм;
- допускаемое напряжение при $T^\circ\text{C}$ - $[\sigma]$, МПа;

- коэффициент прочности сварного шва - φ ;
- общая прибавка к толщине металла - c , мм.
- модуль продольной упругости при расчетной температура - E , МПа
- внутреннее избыточное давление при гидроиспытании - P_{np} , МПа
- длина цилиндрической обечайки - L_0 , мм
- толщина стенки - s , мм определена ранее.

Так как толщина стенки была определена ранее, то выполняем расчет по допускаемому наружному давлению:

$$[P] = \frac{[P]_P}{\sqrt{1 + \left(\frac{[P]_P}{[P]_E}\right)^2}}, \text{ МПа} \quad (2.49)$$

где допускаемое давление, соответствующее условию проч-ности:

$$[P]_P = \frac{2 \cdot [\sigma] \cdot (S - C)}{D + 0,5 \cdot (S - C)}, \text{ МПа.} \quad (2.50)$$

Допускаемое давление из условий устойчивости в пределах упругих деформаций:

$$[P]_E = \frac{20,8 \cdot 10^{-6} \cdot E \cdot D}{n_u \cdot B_1} \cdot \frac{D}{l} \cdot \left(\frac{100 \cdot (S - C)}{D} \right)^{2,5}, \text{ МПа.} \quad (2.51)$$

Коэффициент B_1 :

$$B_1 = \min \left\{ 1,0; 9,45 \cdot \frac{D}{l} \cdot \sqrt{\frac{D}{100 \cdot (S - C)}} \right\}, \quad (2.52)$$

где:

$$l = L_0 + 2 \cdot h_1 + 2 \cdot \frac{H_D}{3}, \text{ мм.} \quad (2.53)$$

Для аппаратов типа ВЭЭ

L_0 – длина цилиндрической части корпуса, мм;

h_1 – высота отбортовки днища, мм;

H_D – высота выпуклой части днища без учета цилиндрической части,

мм;

n_u – коэффициент запаса устойчивости.

2.6.3.4. Толщина днища, нагруженного наружным давлением

Принимаем толщину днищ стандартного значения s , мм.

Допускаемое наружное давление для оболочки, МПа определяется по формуле

$$[P]_E = \frac{26 \cdot 10^{-6} \cdot E}{n_u} \cdot \left(\frac{100 \cdot (S - C)}{K_3 \cdot D} \right)^2, \text{ МПа,} \quad (2.54)$$

где K_3 – коэффициент приведения радиуса кривизны эллиптического днища.

$$K_3 = \frac{1 + (2,4 + 8 \cdot x) \cdot x}{1 + (3 + 10 \cdot x) \cdot x}, \quad (2.55)$$

где:

$$x = \frac{10 \cdot (s - C)}{D} \cdot \left(\frac{D}{2 \cdot H_D} - \frac{2 \cdot H_D}{D} \right). \quad (2.56)$$

$R = D$ – радиус кривизны в вершине днища, мм;
 $[P]_P$ – допускаемое наружное давление, МПа по (2.49)
 Условие прочности - $p < [P]$.

2.6.4. Выбор стандартных штуцеров

Присоединение технологических трубопроводов для подвода и отвода различных жидкостей и газов, а также контрольно-измерительных приборов и предохранительных устройств к аппарату производят с помощью штуцеров. По технологии производства или эксплуатационным требованиям в стенках аппаратов, днищах и крышках делают отверстия для люков —лазов, загрузочных приспособлений, штуцеров и т. д. Размеры штуцеров выбирают по диаметру условного прохода D и условному давлению P_v . Присоединение штуцеров к элементам корпуса производят с определенным вылетом.

Схема штуцера с приварным фланцем встык и тонкостенным патрубком приведена на рис. 2.7.

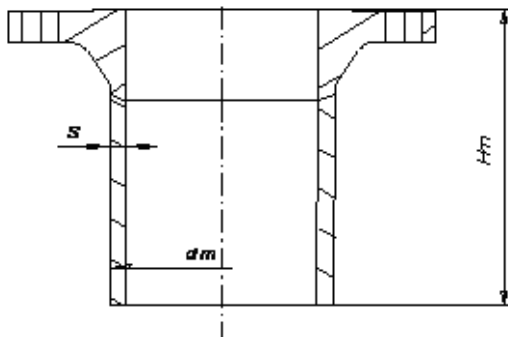


Рис.

штуцера с приварным фланцем
встык и патрубком.

2.7. Схема

Основные размеры патрубков, стандартных стальных фланцевых тонкостенных штуцеров выбираем по ОСТ 26-1404-76, ОСТ 26-1410-76.

2.6.5. Расчет весовых характеристик аппарата

Расчет веса аппарата.

1. Вес аппарата при рабочих условиях рассчитывается по формуле

$$G_A = G_K + G_{ИЗ} + G_{НУ} + G_{ВУ} + G_{Ж}, \quad (2.57)$$

где G_K – вес корпуса, кН; $G_{ИЗ}$ – вес изоляции, кН; $G_{НУ}$ – вес наружных устройств, кН; $G_{ВУ}$ – вес внутренних устройств, кН; $G_{Ж}$ – вес жидкости, кН.

$$G_K = \sum G_{Ц} + \sum G_{Д}, \quad (2.58)$$

где $G_{Ц}$ – вес цилиндрической части корпуса, кН; $G_{Д}$ – вес днища, кН.

$$G_{Ц} = \pi \cdot (D_B + s) \cdot s \cdot H_{Ц} \cdot \rho_m \cdot g, \quad (2.59)$$

где $H_{Ц}$ – высота цилиндрической части корпуса, м; ρ_m – плотность металла, кг/м³,

$$G_{Д} = S_{Д} \cdot s_{Д} \cdot \rho_m \cdot g, \quad (2.60)$$

где $S_{Д}$ – площадь днища, м²; $s_{Д}$ – толщина днища, м.

Вес изоляции цилиндрической части корпуса:

$$G_{ИЗЦ} = \pi \cdot (D_B + 2 \cdot s + s_{ИЗ.}) \cdot s_{ИЗ.} \cdot H_{Ц} \cdot \rho_{ИЗ.} \cdot g, \quad (2.61)$$

где $s_{ИЗ.}$ – толщина изоляции, м; $\rho_{ИЗ.}$ – плотность изоляции, кг/м³.

$$\rho_{ИЗ.} = \frac{\rho_{м.в.} \cdot s_{м.в.} + \rho_{А1} \cdot s_{А1}}{s_{м.в.} + s_{А1}}, \text{ кг/м}^3 \quad (2.62)$$

где $s_{м.в.}$, $s_{А1}$ – толщина минеральной ваты и фольги; $\rho_{м.в.}$, $\rho_{А1}$ – плотность минеральной ваты и фольги.

Вес изоляции днищ:

$$G_{ИЗ\partial} = F_{\partial} \cdot s_{из} \cdot \rho_{из} \cdot g, \text{ кН.} \quad (2.63)$$

Вес изоляций колонны:

$$G_{ИЗ} = G_{ИЗц} + 2 \cdot G_{ИЗ\partial}. \quad (2.64)$$

Вес внутренних устройств определяется по формуле⁴

$$G_{ВУ} = n_{м} \cdot M_{м} \cdot g, \quad (2.65)$$

где $n_{м}$ – число мешалок; $M_{м}$ – масса маточника по ОСТ 26-01-1245-83;

Вес жидкости в рабочих условиях определяется по формуле

$$G_{Ж} = \frac{\pi \cdot D_{в}^2 \cdot H_{ж} \cdot \rho_{ж} \cdot g + V_{д} \cdot \rho_{ж} \cdot g}{4}, \text{ кН,} \quad (2.66)$$

где $H_{ж}$ – высота слоя жидкости; $\rho_{ж}$ – плотность жидкости; $V_{д}$ – объем днища.

Вес наружных устройств:

$$G_{НУ} = 0,1 \cdot G_{К}. \quad (2.67)$$

2. Вес аппарата при монтаже:

$$G_{АМ} = G_{К} + G_{ИЗ} + G_{НУ} + G_{ВУ}, \text{ кН.} \quad (2.68)$$

3. Максимальный вес аппарата определяется по формуле

$$G_{Аmax} = G_{К} + G_{НУ} + G_{ВУ} + G_{из.} + G_{В}, \quad (2.69)$$

где $G_{В}$ — вес воды:

⁴ В случае процесса Битурокс в качестве веса внутренних устройств рассчитываем массу мешалок

$$G_B = \left(\frac{\pi \cdot D_B^2 \cdot H_{Ц}}{4} + 2 \cdot V_{\partial} \right) \cdot \rho_{\text{воды}}^{20} \cdot g. \quad (2.70)$$

Выбор опоры

Химические аппараты устанавливают на фундаменты или специальные несущие конструкции с помощью опор. Стандарт предусматривает три типа опор:

- тип 1 (лапы) - для аппаратов с рубашками и без теплоизоляции;
- тип 2 (лапы) - для аппаратов с теплоизоляцией;
- тип 3 (стойки) - для аппаратов с эллиптическими и коническими

днищами.

Стойки служат для установки аппаратов на фундамент. Лапы применяют для крепления аппаратов на несущих конструкциях или между перекрытиями.

С учетом максимального веса аппарата $G_{\text{Аmax}}$ по ОСТ 26-467-78 выбирается опора, со следующими основными размерами:

- высота опоры H_1 , мм;
- наружный диаметр кольца D_1 , мм;
- диаметр D_2 , мм;
- диаметр D_6 , мм;
- толщина стенки опоры s_1 , мм;
- толщина стенки опоры s_2 , мм;
- толщина стенки опоры s_3 , мм;
- число болтов z_6 , шт.;
- диаметр отверстия под болт d_2 , мм;
- диаметр болтов d_6 .

2.7. Выбор комплектующих элементов привода⁵

Привод состоит из мотор-редуктора, муфты, соединяющей выходной вал мотор-редуктора с валом мешалки перемешивающего устройства.

Мотор-редуктор установлен на стойке, которая крепится к опоре привариваемой к крышке аппарата. В бобышке установлено уплотнение, предназначенное для герметизации аппарата в месте прохождения вала мешалки через крышку.

⁵ Рассчитываем только для реактора Битурок

Определение мощности на валу мешалки

Исходными данными для определения мощности на валу мешалки служат мощность $P_{дв}$ и КПД мотор-редуктора:

$$P_m = P_{дв} \cdot \eta_{дв}, \quad (2.71)$$

где $P_{дв}$ – приводная мощность электродвигателя, кВт; $\eta_{дв}$ – КПД мотор-редуктора

Для соединения вала мешалки с валом мотор-редуктора предусматривается муфта.

Определяем угловую скорость вращения вала

$$\omega = \frac{\pi \cdot n}{30}, \text{ рад/с}, \quad (2.72)$$

где n – частота вращения мешалки.

Вычисляем вращающий момент на валу:

$$T = \frac{P \cdot 10^3}{\omega}, \text{ Нм}, \quad (2.73)$$

где P – мощность на валу мешалки, кВт.

Перемешивающее устройство состоит из вала, размещенного в подшипниках, сальникового уплотнения и мешалки.

Проектный расчет вала

Расчет выполняют по напряжениям кручения. Целью расчета является определение наименьшего диаметра вала.

$$d \geq \sqrt[3]{\frac{T \cdot 10^3}{0,2 \cdot \tau}}, \text{ мм} \quad (2.74)$$

где $\tau = 10 - 25$ МПа.

Проверочный расчет вала

Основными критериями работоспособности валов перемешивающих устройств являются виброустойчивость и прочность. Прежде, чем приступить к расчету вала, необходимо

выбрать расчетную схему и определить длину расчетных участков вала.

Определение длины расчетных участков (расчетная схема №4)

Длину вала $L = l_1 + l_2$ и положение мешалки определяют из чертежа посредством замера с учетом масштаба.

Расчет на виброустойчивость

Определим массу единицы длины вала:

$$m = \frac{\pi \cdot d^2 \cdot \rho}{4}, \text{ кг/м}, \quad (2.75)$$

где ρ – плотность материала вала; d – диаметр вала в месте уплотнительного устройства, м.

Вычислим момент инерции поперечного сечения вала:

$$L = \frac{\pi \cdot d^4}{64}, \text{ м}^4. \quad (2.76)$$

Определим значение коэффициентов:

$$K = M_M / (m \times L); \quad \alpha = l / L; \quad \alpha_1 = l_1 / L;$$

$$\alpha_2 = l_2 / L; \quad \alpha_3 = l_3 / L,$$

где M_M – масса мешалки, кг; l – длины соответствующих участков вала, м.

В соответствии с выбранной расчетной схемой определим коэффициент α .

Определим первую критическую скорость вала:

$$\omega_{кр} = \left(\frac{\alpha}{L}\right)^2 \cdot \sqrt{\frac{E \cdot J}{m}}, \text{ рад/с}, \quad (2.77)$$

где E – модуль продольной упругости вала.

Проверим выполнение условия

$$\omega < \omega_{кр} \cdot 1;$$

$$\omega < 0,7 \cdot \omega_{кр1}.$$

Расчет на прочность

Расчет предусматривает определение эквивалентных напряжений вала в опасных по прочности сечениях (в местах с наибольшим изгибающим моментом). Выбор таких сечений выполняем без построения эпюр изгибающих и крутящих моментов. Изгиб вала происходит под действием инерционных сил, возникающих вследствие несбалансированности масс мешалки и вала. Определим приведенную центробежную силу, создающую изгибающий момент:

$$F_u = M_{np} \cdot \omega^2 \cdot r, \quad (2.78)$$

где M_{np} – приведенная масса мешалки, кг; r – радиусвращения центра тяжести приведенной массы, м.

Определим эксцентриситет центра массы перемешивающего устройства:

$$e = 0.5 \cdot 10^3 + 0.03 \cdot d_m, \quad (2.79)$$

где d_m – диаметр мешалки, м.

Определим значение приведенной массы мешалки и вала при трех перемешивающих устройствах:

$$M_{np} = M_{M1} + p \cdot M_{M2} + s \cdot M_{M3} + q \cdot m \cdot L, \quad (2.80)$$

где q – коэффициент приведения распределенной массы вала к сосредоточенной массе мешалки M_{M1} ; p – коэффициент приведения массы M_{M2} в точку закрепления массы M_{M1} , s – коэффициент приведения массы M_{M3} в точку закрепления массы M_{M2} .

Для расчетной схемы № 5

$$q = \frac{1}{32 \cdot \alpha_1^2 \cdot \alpha_2^2}, \quad (2.81)$$

$$p = \frac{\alpha^2 \cdot (1 - \alpha)^2}{\alpha_1^2 \cdot \alpha_2^2}. \quad (2.82)$$

$$s = \frac{\alpha_3^2 \cdot (1 - \alpha_3)^2}{\alpha_1^2 \cdot \alpha_2^2}. \quad (2.83)$$

Определим радиус вращения центров тяжести:

$$r = \frac{\xi}{1 - (\omega / \omega_{кр1})^2}. \quad (2.84)$$

Определим радиальные реакции в опорах:

$$R_A = \frac{l_2 \cdot F_u}{L}, H. \quad (2.85)$$

$$R_B = \frac{l_1 \cdot F_u}{L}, H. \quad (2.86)$$

Опасным сечением является место в концевой опоре.

Определим напряжение изгиба:

$$\sigma_u = \frac{M_u}{0.1 \cdot d^3}, H/M^2, \quad (2.87)$$

где M_u – расчетный изгибающий момент вала в месте установки нижнего подшипника:

$$M_u = \frac{F_u \cdot l_1 \cdot l}{L}. \quad (2.88)$$

Касательные напряжения в вале

$$\tau = \frac{T}{0,2 \cdot d^2}, \text{ Н/м}^2. \quad (2.89)$$

где T – расчетный крутящий момент на валу, Нм.
Результирующее напряжение в вале:

$$\sigma_p = \sqrt{\sigma_\sigma^2 + 4 \cdot \tau^2}, \quad \text{Н/м}^2. \quad (2.90)$$

2.8. Пример расчета окислительной колонны

Исходные данные:

- производительность по сырью $G_F = 90000$ т/год;
- сырье – гудрон ромашкинской нефти с температурой размягчения 36 °С и плотностью 982 кг/м³;
- марка получаемого битума **БНД 60/90** с температурой размягчения по **КиШ 47** °С;
- условия процесса: удельный расход воздуха $g_{\text{возд.}} = 95$ м³/т; температура $t = 260$ °С; давление $P = 0,5$ МПа; объемная скорость подачи гудрона $w = 0,30$ ч⁻¹.

2.8.1. Расчет материального баланса колонны

Переведем производительность установки из размерности т/год в кг/ч по формуле (2.2). Для этого принимаем среднее число рабочих дней в году (n), равное 240:

$$G_f = 90\,000 \cdot 10^3 / (240 \cdot 24) = 15\,625 \text{ кг/ч.}$$

Выход готового продукта рассчитываем по формуле (2.3). Значение « γ » берется в зависимости от температуры размягчения готового продукта (для нашего случая – 47 °С). Согласно зависимости, приведенной на стр. 51, значение « γ » составляет 97,3 % (мас.):

$$G_\sigma = 97,3 \cdot 15\,625 / 100 = 15\,203 \text{ кг/ч.}$$

Общий расход воздуха рассчитываем по (2.4):

$$G_{\text{возд.}} = 95 \cdot 15\,625 \cdot 1,293 / 1000 = 1919,3 \text{ кг/ч.}$$

Количество азота рассчитываем по (2.5):

$$G_{N_2} = 0,77 \cdot 1\,919,3 = 1\,478 \text{ кг/ч.}$$

Количество подаваемого кислорода рассчитываем по (2.6)

$$G_{O_2} = 0,23 \cdot 1\,919,3 = 441 \text{ кг/ч.}$$

Количество остаточного кислорода в газах окисления рассчитываем по (2.7). Значение « α » (% об.) определяем из рис. 2.2. Для этого размерность расхода воздуха в кг/ч переводим в м³/ч:

$$1\,919,3 \text{ кг/ч} / 1,293 \text{ кг/м}^3 = 1\,484 \text{ м}^3/\text{ч.}$$

При данном расходе воздуха « α » = 1,8 % об. Тогда

$$G'_{O_2} = 1,8 \cdot 1\,919,3 / 100 = 35 \text{ кг/ч.}$$

Количество израсходованного кислорода рассчитываем по (2.8):

$$G''_{O_2} = 441 - 35 = 406 \text{ кг/ч.}$$

Количество образующегося CO₂ рассчитываем по (2.9):

$$G_{CO_2} = 0,3 \cdot 406 \cdot 44 / 32 = 167 \text{ кг/ч.}$$

Количество образующейся воды рассчитываем по (2.10):

$$G_{H_2O} = 0,65 \cdot 406 \cdot 18 / 16 = 297 \text{ кг/ч.}$$

Количество гудрона, пошедшее на образование CO₂ и H₂O рассчитываем по (2.11):

$$G = (167 - 0,3 \cdot 406) + (297 - 0,65 \cdot 406) = 78 \text{ кг/ч,}$$

что составляет:

$$(78 / 1\,5625) \cdot 100 = 0,5 \% (\text{масс.}) \text{ от сырья.}$$

Количество углеводородных газов, образующихся в процессе, принимаем равным 2 % (мас.), что согласно (2.12) составляет:

$$G_{y.g.} = 2 \cdot 15\,625 / 100 = 312,8 \text{ кг/ч.}$$

Расчет жидких продуктов в составе отгона произведем с учетом соблюдения материального баланса. Для этого по произведенным расчетам составим материальный баланс (табл. 2.6).

Таблица 2.6. Материальный баланс колонны окисления.

Показатели	% мас.	Кг/ч	т/сут.	т/год
Взято:				
Гудрон	100	15 625	375	90 000
Воздух	12,28	1 919,3	46	11 054
Итого	112,28	17 544,3	421	101 054
Получено:				
1. Битум дорожный	97,3	15 203	364,9	87 576
2. Азот	9,45	1 478	35,5	8 520
3. Кислород	0,2	35	0,9	216
4. Углекислый газ	1,1	167	4	960
5. Водяные пары	1,9	297	7	1 684
6. Углеводородные газы	2,0	312,8	7,5	1 802
7. Отгон	0,33	51,5	1,23	296
Итого	112,28	17 544,3	421	101 054

Согласно табл. 2.6 значение K_2 , то есть % мас. отгона, равно 0,33. Подставляя эту величину в (2.13), рассчитываем количество отгона:

$$G_{ж} = 0,33 \cdot 15\,625 / 100 = 51,5 \text{ кг/ч.}$$

2.8.2. Расчет теплового баланса колонны

Произведем расчеты для определения температуры сырья на входе.

Приход тепла

1. Приход тепла с сырьем вычисляем по (2.14):

$$Q_c = 15625 \cdot t \cdot 2 = 31250 \cdot t, \text{ кДж/ч.}$$

2. Тепло, выделяющееся при окислении гудрона, вычисляется по (2.15). Энтальпию окисления гудрона определяем по данным графика 2.3, зная температуру размягчения битума – 47 °С и температуру окисления гудрона – 260 °С: $I = 220 \text{ кДж/кг}$. Тогда

$$Q_p = 15\,625 \cdot 220 = 3\,437\,500 \text{ кДж/ч.}$$

3. Тепло с воздухом на окисление вычисляем по (2.16):
 Температура воздуха, идущего на окисление– $t_{\text{возд}} = 50^{\circ}\text{C}$.
 Теплоемкость воздуха при $t_{\text{возд}}$, $c_{\text{возд}} = 1,023$ кДж/кг·К

$$Q_{\text{возд}} = 1\,919,3 \cdot 1,023 \cdot 50 = 98\,172 \text{ кДж/ч.}$$

Всего приход тепла по (2.17):

$$Q_{\text{приход}} = 3\,437\,500 + 31\,250 \cdot t + 98\,172 = \\ = 3\,535 \cdot 672 + 31\,250 \cdot t, \text{ кДж/ч.} \quad (a)$$

Расход тепла:

1. Расход тепла с битумом вычисляем по (2.17 а):

$$Q_B = 15\,203 \cdot 2,1 \cdot 260 = 8\,300\,838 \text{ кДж/ч.}$$

2. Расход тепла с газами окисления и с отгоном вычисляем по (2.18):

$$Q_{\text{г.о.}} = (1\,478 + 35 + 167 + 297 + 312,8 + 51,5) \cdot 1,26 \cdot 260 = \\ = 767\,010 \text{ кДж/ч.}$$

3. Потери тепла в окружающую среду принимаем 6 % от тепла, приходящего в колонну, то есть

$$Q_{\text{ок.сп.}} = 0,05 \cdot (3\,535 \cdot 672 + 31\,250 \cdot t) = \\ = 176\,784 + 1562 \cdot t, \text{ кДж/кг.}$$

Всего расход тепла по (2.23) составляет:

$$Q_{\text{расх.}} = 8\,300\,838 + 767\,010 + 176\,784 + (1562 \cdot t) = \\ = 9\,244\,632 + 1562 \cdot t, \text{ кДж/кг.} \quad (б)$$

Определим температуру сырья на входе в колонну (t) по (2.24):

$$3\,535 \cdot 672 + 31\,250 \cdot t = 9\,244\,632 + 1\,562 \cdot t;$$

$$t = (9\,244\,632 - 3\,535 \cdot 672) / (31\,250 - 1\,562) = 192,3^{\circ}\text{C};$$

Зная температуру сырья на входе в колонну, определяем истинные значения прихода и расхода тепла по (а) и (б).

Общий расход тепла:

$$Q_{расх.} = 9\,244\,632 + 1\,562 \cdot 192,3 = 9\,545\,000 \text{ кДж/кг.}$$

Общий приход тепла:

$$Q_{прих.} = 3\,535\,672 + 31\,250 \cdot 192,3 = 9\,545\,000 \text{ кДж/кг.}$$

2.8.3. Механический расчет колонны окисления

2.8.3.1. Расчет геометрических размеров окислительной колонны

Реакционный объем рассчитываем по (2.29):

$$V_p = 15625 / (982 \times 0,3) = 53 \text{ м}^3.$$

Принимаем диаметр колонны **D = 3,4 м**. Тогда площадь живого сечения колонны по (2.30) составит

$$S = 3,14 \cdot (3,4)^2 / 4 = 9,07 \text{ м}^2.$$

Полезная высота слоя по (2.31):

$$h_1 = 53 / 9,07 = 5,84 \text{ м.}$$

Высота газового пространства по (2,32):

$$h_2 = 3,4 / 2 = 1,7 \text{ м.}$$

Общая высота колонны

$$H = 5,84 + 1,7 = 7,54 \text{ м.}$$

Скорость подачи воздуха в условиях процесса по (2.34)

$$V = \frac{191,3}{1,293} \cdot \frac{260 + 273}{273} \cdot \frac{0,1}{0,5 \cdot 3600} = 0,161 \text{ м}^3/\text{с}$$

Линейная скорость воздуха по (2.35):

$$U = 0,161 / 4,91 = 0,03 \text{ м/с.}$$

Расчетная скорость воздуха в колонне не превышает допустимых значений (0,1 – 0,12 м/с), и, следовательно, можно считать правильными принятые размеры окислительной колонны.

2.8.3.2. Конструкция колонны и условия эксплуатации

Расчетная температура T_R – это температура для определения физико-механических характеристик конст-рукционного материала и допускаемых напряжений. Она определяется на основании теплового расчета или результатов испытаний. Если при эксплуатации температура элемента аппарата может повыситься до температуры соприкасающейся с ним среды, расчетная температура принимается равной рабочей, но не менее 20 °С. Проектируемый аппарат снабжен изоляцией, препятствующей охлаждению или нагреванию элементов аппаратов внешней средой. Рабочая и расчетная температуры аппарата $T = 300$ °С.

Рабочее давление P – максимальное избыточное давление среды в аппарате при нормальном протекании технологического процесса без учета допускаемого кратковременного повышения давления во время действия предохранительного устройства.

Расчетное давление P_R – максимальное допускаемое рабочее давление, на которое производится расчет на прочность и устойчивость элементов аппарата при максимальной их температуре. Как правило, расчетное давление может равняться рабочему давлению.

Расчетное давление может быть выше рабочего в следующих случаях: если во время действия предохранительных устройств давление в аппарате

может повыситься более, чем на 10 % от рабочего, то расчетное давление должно быть равно

90 % давления в аппарате при полном открытии предохранительного устройства; если на элемент действует гидростатическое давление от столба жидкости в аппарате, значение которого свыше 5 % расчетного, то расчетное давление для этого элемента соответственно повышается на значение гидростатического давления.

Поскольку аппарат снабжен предохранительным клапаном и рабочее давление $P > 0,07$ МПа расчетное давление находим по формуле (2.36):

$$P_{RJ} = 1.1 \cdot 0.5 = 0.55 \text{ МПа.}$$

Пробное давление для испытания аппарата определим по формуле (2.37):

где $[\sigma]^{20}$ – допускаемое напряжение материала при 20 °С, $[\sigma]^{20} = 170$ МПа; $[\sigma]^t$ – допускаемое напряжение материала при расчетной температуре $t = 300$ °С, $[\sigma]^{300} = 134$ МПа.

$$P_{пр} = 1.25 \cdot 0.55 \cdot \frac{170}{134} = 0.87 \text{ МПа}$$

Условное давление для выбора узлов и фланцевых соединений определим по формуле (2.38):

$$P_{усл} \geq \frac{0.55 \cdot 170}{134} = 0.69 \text{ МПа}$$

По условиям работы аппарата, как в рабочих условиях так и в условиях монтажа, ремонта, нагрузок от веса и ветровых нагрузок выбираем сталь 16ГС, область применения от –40 °С до + 475 °С, по давлению не ограничена. Выбрали по ОСТ 26-291-94, ГОСТ 5520-89 сталь 16ГС.

Допускаемые напряжения

Определим допускаемые напряжение для стали 16ГС с толщиной стенки свыше 18 мм при $T_p = 300$ °С. По ГОСТ 14249-89: $[\sigma] = 134$ МПа.

Модуль продольной упругости

Выбираем расчетное значение модуля продольной упругости:

$$E = 1,75 \cdot 10^5 \text{ МПа.}$$

Прибавки к расчетным толщинам конструктивных элементов

Прибавку на коррозию металла принимаем равной

$$c_1 = 3 \text{ мм.}$$

Прибавка на минусовое значение по толщине листа:

$$c_2 = 0,3 \text{ мм.}$$

Коэффициент прочности сварных швов.

Корпус имеет продольные и кольцевые сварные швы. Применим автоматическую сварку под слоем флюса со сплошным проваром. Для корпуса аппарата выбираем стыковые швы.

Приварка штуцеров будет выполняться вручную с подваркой корня шва, и значение коэффициента прочности сварных швов принимаем равным

$$\varphi = 0,85.$$

2.8.3.3. Расчет на прочность и устойчивость корпуса

Расчет обечайки нагруженной внутренним избыточным давлением

Цель расчета: расчет на прочность, определение толщины стенки аппарата, удовлетворяющей условиям прочности.

Расчетная схема аппарата приведена на рис. 2.5.

Исходные данные для расчета:

- расчетное давление $P_R = 0,55 \text{ МПа}$;

- диаметр колонны $D = 3400 \text{ мм}$;

- допускаемое напряжение при $T = -300 \text{ }^\circ\text{C}$, $[\sigma] = 134 \text{ МПа}$;

- коэффициент прочности сварного шва $\varphi = 0,85$;

- общая прибавка к толщине металла $C = 3,3 \text{ мм}$.

Толщина стенки аппарата определяется по формулам (2.39), (2.40):

$$s_R = \frac{0,55 \cdot 3400}{2 \cdot 134 \cdot 0,85 - 0,55} = 8,22 \text{ мм,}$$

$$s \geq 8,22 + 3,3 = 11,52 \text{ мм.}$$

Принимается исполнительная толщина стенки сосуда $s = 18 \text{ мм}$. Допускаемое внутреннее избыточное давление для обечайки по формуле (2.41):

$$[P] = \frac{2 \cdot 134 \cdot 0,85 \cdot (18 - 3,3)}{3400 + (18 - 3,3)} = 0,98 \text{ МПа.}$$

Условия применения расчетных формул по (2.42):

$$\frac{18,0 - 3,3}{3400} \leq 0,1,$$

$$0,0043 < 0.1.$$

Условие выполняется.

Расчет днищ

Цель расчета: расчет на прочность, определение толщины эллиптического днища удовлетворяющего условию прочности. Расчетная схема эллиптического днища приведена на рис. 2.6.

Исходные данные для расчета:

- расчетное давление $P_R = 0,55$ МПа;
- диаметр колонны $D=3400$ мм;
- допускаемое напряжение при $T=300$ °С, $[\sigma]=134$ МПа;
- коэффициент прочности сварного шва $\phi=0,85$;
- общая прибавка к толщине металла $C=3,3$ мм.

Для данной обечайки выбираются эллиптические отбортованные днища.

Толщина стенки днища определяется по формулам (2.43) - (2.45):

$$H = 0,25 \cdot 3400 = 850 \text{ мм};$$

$$R = 3,4 \text{ м};$$

$$S_{1R} = \frac{0,55 \cdot 3400}{2 \cdot 0,85 \cdot 134 - 0,5 \cdot 0,55} = 8,21 \text{ мм};$$

$$S_D = 8,21 + 3,3 = 11,51 \text{ мм}.$$

Принимаем толщину днищ стандартного значения $S_1=18$ мм.

Допускаемое внутреннее избыточное давление для днища, МПа определяется по формуле (2.46):

$$[p] = \frac{2 \cdot 1 \cdot 134 \cdot (18 - 3,3)}{3400 + 0,5 \cdot (18 - 3,3)} = 1,15 \text{ МПа}.$$

Условия применения расчетных формул для эллиптических днищ (2.47):

$$0,002 \leq \frac{18 - 3.3}{3400} \leq 0,100,$$

$$0,002 \leq 0,004 \leq 0,100.$$

Условие выполняется. Определим длину цилиндрической отбортованной части днища (2.48):

$$h_1 > 0,8 \cdot \sqrt{3400 \cdot (18 - 3.3)},$$
$$h_1 > 179 \text{ мм.}$$

Принимаем $h_1 = 200$ м.

Расчет обечайки, нагруженной наружным давлением

Исходные данные для расчета:

- расчетное наружное давление $P = 0,1$ МПа;
- диаметр колонны $D = 3400$ мм;
- допускаемое напряжение при $T = 300$ °С, $[\sigma] = 134$ МПа;
- коэффициент прочности сварного шва $\phi = 1,0$;
- общая прибавка к толщине металла $C = 3,3$ мм;
- модуль продольной упругости при расчетной температуре $E = 1,71 \cdot 10^5$ МПа;
- внутреннее избыточное давление при гидроиспытании $P_{np} = 0,2$ МПа;
- длина цилиндрической обечайки $L_0 = 14000$ мм;
- толщина стенки $S = 18$ мм определена ранее.

Так как толщина стенки была определена ранее, то выполняем расчет по допускаемому наружному давлению (2.49), где допускаемое давление, соответствующее условию прочности находим по (2.50):

$$[P]_P = \frac{2 \cdot 134 \cdot (18 - 3,3)}{3400 + 0,5 \cdot (18 - 3,3)} = 1,15 \text{ МПа}$$

Допускаемое давление из условия устойчивости в пределах упругих деформаций по (2.51):

$$L_0 = 14\,000 \text{ мм}; \quad h_1 = 200 \text{ мм}; \quad H_D = 873 \text{ мм}; \quad n_u = 2,4.$$

Коэффициент B_1 вычисляем по (2.52):

Сначала по (2.53) находим:

$$l = 14\,000 + 2 \cdot 200 + 2 \cdot (873 / 3) = 14\,982 \text{ мм}.$$

$$B_1 = \min \left\{ 1,0; \quad 9,45 \cdot \frac{3400}{14982} \cdot \sqrt{\frac{3400}{100 \cdot (18 - 3,3)}} \right\} = \\ = \min\{1,0; 3,26\} = 1,0$$

тогда по (2.51):

$$[P]_E = \frac{20,8 \cdot 10^{-6} \cdot 1,71 \cdot 10^5}{2,4 \cdot 1,0} \cdot \frac{3400}{14982} \cdot \left(\frac{100 \cdot (18 - 3,3)}{3400} \right)^{2,5} = 0,41 \text{ МПа}$$

Отсюда по (2.49):

$$[P] = \frac{1,15}{\sqrt{\left(1 + \frac{1,15}{0,41}\right)^2}} = 0,4 \text{ МПа}$$

Условие $p < [P]$ выполняется.

Толщина днища, нагруженного наружным давлением

Принимаем толщину днищ стандартного значения

$s = 18 \text{ мм}$; радиус кривизны в вершине днища $R = D = 3400 \text{ мм}$;

По формуле (2.56) находим:

$$x = \frac{10 \cdot (18 - 3,3)}{3400} \cdot \left(\frac{3400}{2 \cdot 873} - \frac{2 \cdot 873}{3400} \right) = 0,062.$$

K_s – коэффициент приведения радиуса кривизны эллиптического днища определяем по формуле (2.55):

$$K_s = \frac{1 + (2,4 + 8 \cdot 0,062) \cdot 0,062}{1 + (3 + 10 \cdot 0,062) \cdot 0,062} = 0,963$$

Допускаемое наружное давление для оболочки определяется по формуле (2.54):

$$[P]_E = \frac{26 \cdot 10^{-6} \cdot 1,7 \cdot 10^5}{2,4} \cdot \left(\frac{100 \cdot (18 - 3,3)}{0,963 \cdot 3400} \right)^2 = 0,83 \text{ МПа.}$$

$[P]$ – допускаемое наружное давление по (2.49):

$$[P] = \frac{1,15}{\sqrt{\left(1 + \frac{1,15}{0,83}\right)^2}} = 0,673 \text{ МПа}$$

Условие $p < [P]$ выполняется

2.8.3.4. Выбор стандартных штуцеров

По технологии производства или эксплуатационным требованиям в стенках аппаратов, днищах и крышках делают отверстия для люков — лазов, загрузочных приспособлений, штуцеров и т. д. Схема штуцера с приварным фланцем встык и тонкостенным патрубком приведем на рис. 3.

Основные размеры патрубков, стандартных стальных фланцевых тонкостенных штуцеров по ОСТ 26-1404-76, ОСТ 26-1410-76 приведены в табл. 2.7

Таблица 2.7. Основные размеры патрубков, стандартных стальных фланцевых тонкостенных штуцеров по ОСТ 26-1404-76, ОСТ 26-1410-76

Обозначение Штуцера	Ду, мм	d _т , мм	Давление ус- ловное Р _у , МПа	S _т , мм	H _т , мм
M ₁ – M ₅	600	574	16	18	570
A ₁	600	574	16	18	172
N ₂₄	200	168	16	16	260
N ₅ , N ₇ , N ₂₀	150	118	16	16	150
N ₁ , N ₂ , N ₄ , N ₆ , N ₁₂ , N ₂₃ , N ₂₇ , N ₂₉	100	80	4	10	120
N ₁₀ , N ₁₇ , N ₁₉ , N ₂₂ , N ₂₅ , N ₃₀	50	38	2,5	6	165
N ₃ , N ₉ , N ₁₁ , N ₁ , N ₁₆ , N ₁₈ , N ₂₁ , N ₂₆ , N ₃₁	25	13	1,6	6	165

2.8.3.5. Расчет весовых характеристик аппарата

Расчет веса аппарата

Вес цилиндрической части корпуса определим по (2.59):

$$G_{ц} = 3,14 \cdot (3,4 + 0,018) \cdot 0,018 \cdot 14,0 \cdot 7850 \cdot 9,81 = 208,276 \text{ кН.}$$

Вес днища рассчитаем по (2.60):

$$G_{д} = 13,3 \cdot 0,018 \cdot 7850 \cdot 9,81 = 18,435 \text{ кН.}$$

Тогда вес корпуса по (2.58):

$$G_{к} = 208,276 + 2 \cdot 18,435 = 245,146 \text{ кН.}$$

Известно:

$$S_{\text{м.в.}} = 0,1 \text{ м}; S_{\text{Al}} = 0,8 \cdot 10^{-3} \text{ м};$$

$$\rho_{\text{м.в.}} = 250 \text{ кг/м}^3; \rho_{\text{Al}} = 2500 \text{ кг/м}^3.$$

Определим плотность изоляции по (2.62):

$$\rho_{\text{из}} = \frac{250 \cdot 0,1 + 2500 \cdot 0,8 \cdot 10^{-3}}{0,1 + 0,8 \cdot 10^{-3}} = 267,85 \text{ кг/м}^3$$

Найдем вес изоляции цилиндрической части корпуса по (2.61):

$$G_{\text{из.ц}} = 3,14 \cdot (3,4 + 2 \cdot 0,018 + 0,1008) \cdot 0,1008 \cdot 14,0 \cdot \\ \cdot 267,85 \cdot 9,81 = 41,180 \text{ кН.}$$

Вес изоляции днищ (2.63):

$$G_{\text{изд}} = 13,3 \cdot 0,1008 \cdot 267,85 \cdot 9,81 = 3,522 \text{ кН.}$$

Вес изоляций колонны по (2.64):

$$G_{\text{из}} = 41,180 + 2 \cdot 3,522 = 48,224 \text{ кН.}$$

Вес внутренних устройств определяется по (2.65):

Известно:

$$n_{\text{м}} = 3 \text{ шт.}; M_{\text{м}} = 75 \text{ кг.}$$

$$G_{\text{вн}} = 3 \cdot 75 \cdot 9,81 = 2,207 \text{ кН.}$$

Вес жидкости в рабочих условиях определяется по (2.66):

$$H_{\text{ж}} = 9,0 \text{ м}; \rho_{\text{ж}} = 900 \text{ кг/м}^3; V_{\text{д}} = 5,7 \text{ м}^3.$$

$$G_{\text{ж}} = \frac{3,14 \cdot 3,4^2}{4} \cdot 9,0 \cdot 900 \cdot 9,81 + 5,7 \cdot 900 \cdot 9,81 = 771,402 \text{ кН}$$

Вес наружных устройств рассчитаем по (2.67):

$$G_{\text{н.у.}} = 0,1 \cdot 245,146 = 24,515 \text{ кН.}$$

Вес аппарата при рабочих условиях рассчитаем по (2.57):

$$G_{\text{А}} = 245,146 + 48,224 + 24,515 + 2,207 + 771,402 = \\ = 1091,494 \text{ кН.}$$

Вес аппарата при монтаже рассчитаем по (2.86):

$$G_{A.M} = 245,46 + 48,224 + 24,515 + 2,207 = 320,092 \text{ кН}$$

Максимальный вес аппарата определяется по (2.69):

Вес воды по (2.70):

$$G_w = \left(\frac{3,14 \cdot 3,4^2}{4} \cdot 14,0 + 2 \cdot 5,7 \right) \cdot 1000 \cdot 9,81 = 1358,139 \text{ кН}$$

Тогда

$$G_{\max} = 245,146 + 24,515 + 2,207 + 48,224 + 1358,139 = 1578,231 \text{ кН.}$$

2.8.3.6. Выбор опоры

С учетом максимального веса аппарата $G_A=1578,231$ кН по ОСТ 26-467-78 выбирается опора 3 типа с кольцевым опорным поясом со следующими основными размерами:

- высота опоры $H_1=3\ 200$ мм;
- наружный диаметр кольца $D_1=3680$ мм;
- диаметр $D_2=3500$ мм;

- диаметр $D_6=3800$ мм;
- толщина стенки опоры $s_1=20$ мм;
- толщина стенки опоры $s_2=20$ мм;
- толщина стенки опоры $s_3=20$ мм;
- число болтов $z_6=36$ шт.;
- диаметр отверстия под болт $d_2=35$ мм;

2.8.3.7. Выбор комплектующих элементов привода⁶

Привод состоит из мотор-редуктора, муфты, соединяющей выходной вал мотор-редуктора с валом мешалки, перемешивающего устройства.

Мотор-редуктор установлен на стойке, которая крепится к опоре привариваемой к крышке аппарата. В бобышке установлено уплотнение, предназначенное для герметизации аппарата в месте прохождения вала мешалки через крышку.

⁶ Для реактора Битурокс

Определим мощность на валу мешалки

Исходными данными для определения мощности на валу мешалки служат мощность $P_{дв}$ и КПД мотор-редуктора:

$P_{дв}$ – приводная мощность электродвигателя – 160 кВт; $\eta_{дв}$ – КПД мотор-редуктора – 0,9.

$$P_m = P_{дв} \cdot \eta_{дв} = 160 \cdot 0,9 = 144 \text{ кВт.}$$

Для соединения вала мешалки с валом мотор-редуктора предусматривается муфта.

Определяем угловую скорость вращения вала:

$$\omega = \frac{\pi \cdot n}{30} = \frac{3,14 \cdot 120}{30} = 12,56 \text{ рад/с}$$

где n – частота вращения мешалки.

Вычисляем вращающий момент на валу:

$$T = \frac{P \cdot 10^3}{\omega} = \frac{144 \cdot 10^3}{12,56} = 11465 \text{ нм}$$

где P – мощность на валу мешалки, кВт.

Перемешивающее устройство состоит из вала, размещенного в подшипниках, сальникового уплотнения и мешалки.

Проектный расчет вала

Расчет выполняют по напряжениям кручения. Целью расчета является определение наименьшего диаметра вала.

$$d \geq \sqrt[3]{\frac{T \cdot 10^3}{0,2 \cdot [\tau]}} = \sqrt[3]{\frac{11465 \cdot 10^3}{0,2 \cdot 15}} = 156 \text{ мм} = 160 \text{ мм,}$$

$$[\tau] = 10 - 25 \text{ МПа.}$$

Проверочный расчет вала

Основными критериями работоспособности валов перемешивающих устройств являются виброустойчивость и прочность. Прежде чем приступить к расчету вала, необходимо выбрать расчетную схему и определить длину расчетных участков вала.

Выбор расчетной схемы

Подвижное соединение валов упругой втулочно - пальцевой муфтой.
Расчетная схема № 4

Определение длины расчетных участков

Длина вала $L = l_1 + l_2$. Положение мешалки определяют из чертежа путем замера с учетом масштаба.

$$L = 14120 + 580 = 14700 \text{ мм.}$$

Расчет на виброустойчивость

- Определим массу единицы длины вала

$$m = \left(\frac{\pi d^2}{4} \right) \rho = \left(\frac{3,14 \cdot 0,16^2}{4} \right) \cdot 7,85 \cdot 10^3 = 157,7 \text{ кг/м}$$

где $\rho = 7,85 \text{ кг/м}^3$ – плотность материала вала; d – диаметр вала в месте уплотнительного устройства, м.

- Вычислим момент инерции поперечного сечения вала:

$$I = \left(\frac{\pi d^4}{64} \right) = \left(\frac{3,14 \cdot 0,16^4}{64} \right) = 3,21 \cdot 10^{-5} \text{ м}^4 .$$

- Определим значение коэффициентов:

$$K = M_m / mL = 75 \cdot 3 / (157,7 \cdot 14,7) = 0,097;$$

$$\alpha_1 = \ell_1 / L = 14,12 / 14,7 = 0,96;$$

$$\alpha_2 = \ell_2 / L = 0,58 / 14,7 = 0,039;$$

$$\alpha = \ell / L = 12,42 / 14,7 = 0,84;$$

$$\alpha_3 = \ell_3 / L = 10,72 / 14,7 = 0,72,$$

где $M_m = 75$ кг – масса мешалки; ℓ , ℓ_1 , ℓ_2 , ℓ_3 – длины соответствующих участков вала, м.

В соответствии с выбранной расчетной схемой определим коэффициент $\alpha = 4,75$.

- Определим первую критическую скорость вала:

$$\begin{aligned} \omega_{кр1} &= \left(\frac{\alpha}{L}\right)^2 \cdot \sqrt{\frac{E \cdot I}{m}} = \left(\frac{4,75}{14,7}\right)^2 \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot 10^{11} \cdot 3,21 \cdot 10^{-8}}{157,7}} = \\ &= 0,1044 \cdot 201,76 = 21,063 \text{ рад/с} \end{aligned}$$

где $E = 2 \cdot 10^{11}$ – модуль продольной упругости вала.

Проверим выполнение условия:

$$\omega < \omega_{кр1} = 12,56 < 21,063;$$

$$\omega < 0,7\omega_{кр1} = 12,56 < 14,74.$$

Условие выполнено.

Расчет на прочность

Расчет предусматривает определение эквивалентных напряжений вала в опасных по прочности сечениях (в местах с наибольшим изгибающим моментом). Выбор таких сечений выполняем без построения эпюр изгибающих и крутящих моментов. Изгиб вала происходит под действием инерционных сил, возникающих вследствие несбалансированности масс мешалки и вала. Определим приведенную центробежную силу, создающую изгибающий момент:

$$F_{ц} = M_{пр} \cdot \Omega^2 \cdot r,$$

где $M_{пр}$ – приведенная масса мешалки, кг; r – радиус вращения центра тяжести приведенной массы, м.

Определим эксцентриситет центра массы перемешивающего устройства:

$$e = 0,5 \cdot 10^3 + 0,03 \cdot d_m = 0,5 \cdot 10^3 + 0,03 \cdot 1,05 = 0,032 \text{ м},$$

где d_m – диаметр мешалки, м.

Определим значение приведенной массы мешалки и вала при трех перемешивающих устройствах:

$$M_{\text{пр}} = M_{M1} + p \cdot M_{M2} + sM_{M3} + q \cdot m \cdot L =$$

$$= 75 + 15,3 \cdot 75 + 28,9 \cdot 75 + 22,29 \cdot 157,7 \cdot 14,7 = 55\,062 \text{ кг},$$

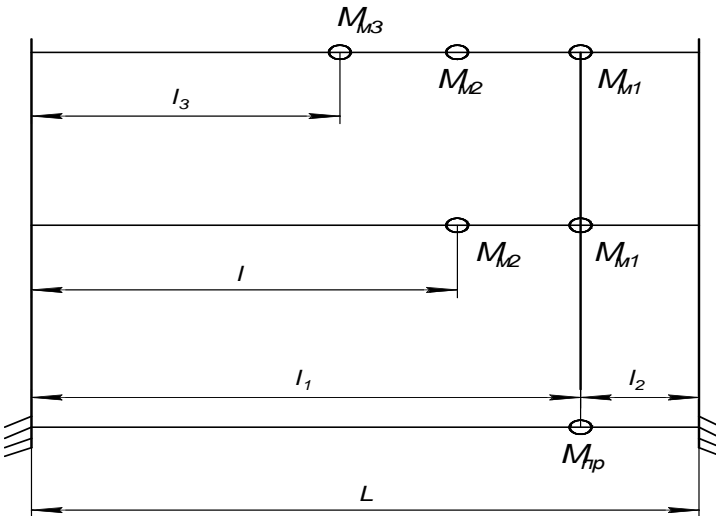
где q – коэффициент приведения распределенной массы вала к сосредоточенной массе мешалки M_{M1} ; p – коэффициент приведения массы M_{M2} в точку закрепления массы M_{M1} ; s – коэффициент приведения массы M_{M3} в точку закрепления массы M_{M2} .

Для расчетной схемы 5:

$$q = \frac{1}{32 \cdot a_1^2 \cdot a_2^2} = \frac{1}{32 \cdot 0,92^2 \cdot 0,039^2} = 22,29;$$

$$p = \frac{a^2 \cdot (1 - a)^2}{a_1^2 \cdot a_2^2} = \frac{0,84^2 \cdot (1 - 0,84)^2}{0,92^2 \cdot 0,039^2} = 15,3;$$

$$s = \frac{a_3^2 \cdot (1 - a_3)^2}{a_1^2 \cdot a_2^2} = \frac{0,72^2 \cdot (1 - 0,72)^2}{0,92^2 \cdot 0,039^2} = 28,9.$$



Определим радиус вращения центров тяжести:

$$r = \frac{e}{1 - \left(\frac{\omega}{\omega_{кп1}}\right)^2} = \frac{0,032}{1 - \left(\frac{12,56}{21,063}\right)^2} = \frac{0,032}{0,64} = 0,05 \text{ м.}$$

Приведенная центробежная сила

$$F_{ц} = M_{пр} \cdot \omega^2 \cdot r = 55\,062 \cdot 12,56^2 \cdot 0,05 = 434\,311 \text{ Н.}$$

Определим радиальные реакции в опорах

Для пятой схемы

$$R_A = \frac{l_2}{L} F_{ц} = \frac{580}{14700} \cdot 434311 = 17136 \text{ Н;}$$

$$R_B = \frac{l_1}{L} F_{ц} = \frac{14120}{14700} \cdot 434311 = 417175 \text{ Н.}$$

Опасным сечением является место в концевой опоре.

Определим напряжение изгиба:

$$\sigma_{из} = \frac{M_{из}}{0,1d^3} = \frac{241961}{0,1 \cdot 0,16^3} = 590 \cdot 10^6 \text{ Н/м}^2,$$

где $M_{из}$ – расчетный изгибающий момент вала в месте установки нижнего подшипника.

$$M_{из} = F_{ц} \frac{l_1 \cdot l_2}{L} = 434311 \frac{14,12 \cdot 0,58}{14,7} = 241961 \text{ м.}$$

Расчетный крутящий момент на валу:

$$T = 11465 \text{ Нм.}$$

Касательные напряжения в вале:

$$\tau = \frac{T}{0,2d^2} = \frac{11465}{0,2 \cdot 0,16^2} = \frac{11465}{0,00512} = 22 \cdot 10^5 \text{ Н/м}^2.$$

Результирующее напряжение в вале:

$$\begin{aligned} \sigma_p &= \sqrt{\sigma_v^2 + 4 \cdot \tau^2} = \sqrt{(590 \cdot 10^6)^2 + 4 \cdot (22 \cdot 10^5)^2} = \\ &= 590 \cdot 10^6 \text{ Н/м}^2 < [\sigma_p] = 630 \cdot 10^6 \text{ Н/м}^2. \end{aligned}$$

Условие выполняется

2.9. Расчет вспомогательного оборудования

Расчет сепаратора заключается в определении требуемой температуры газообразных продуктов окисления после конденсатора холодильника.

Расчет производится по стандартной методике однократного испарения (конденсации) [20].

Расчет и выбор конденсатора - холодильника

Конденсатор – холодильник предназначен для охлаждения и конденсации газообразных продуктов окисления после окислительной колонны.

Целью расчета является нахождение поверхности теплообмена конденсатора холодильника и выбор по этой поверхности соответствующего конденсатора холодильника по ГОСТ.

В основе расчета лежит уравнение теплового баланса конденсатора-холодильника:

$$Q = G_{отг} [I_1^n \cdot e_1 - I_2^ж \cdot e_2] + G_{в.п.} [C_{в.п.} \cdot (t_1 - t_3) + l_{в.п.} + C_в \cdot (t_3 - t_2)] = G_в C_в \cdot (t_5 - t_4), \quad (2.91)$$

где $G_{отг}$, $G_{в.п.}$, $G_в$ – количества отгона, водяных паров и воды, кг/ч; I_1^n , $I_2^ж$ – энтальпии паров отгона при температуре входа и жидкого отгона при температуре выхода из конденсатора – холодильника, кДж/кг; $C_{в.п.}$ – теплоемкость водяного пара, равная приблизительно 0,48 кДж/(кг · °C); t_1 , t_2 – начальная и конечная температуры отгона, °C; t_3 – температура конденсации паров воды °C; t_4 , t_5 – соответственно начальная и конечная температура воды, °C; $l_{в.п.}$ – теплота конденсации водяных паров, кДж/кг.

$$Q = G_в C_в \cdot (t_5 - t_4) \quad (2.92)$$

Количество воды, необходимое для снятия тепла

$$G_в = \frac{Q}{C_в \cdot (t_5 - t_4)}. \quad (2.93)$$

Определяется поверхность теплообмена на основе основного уравнения теплопередачи:

$$F = \frac{Q_в \cdot 10^3}{K \cdot \theta \cdot 3600} \quad (2.94)$$

где K – коэффициент теплопередачи, Вт/(м² К), рассчитывается по [21]; θ – средняя логарифмическая разность температур, град.;

$$\theta = \frac{(t_1 - t_4) - (t_2 - t_3)}{\ln \frac{t_1 - t_4}{t_2 - t_3}}. \quad (2.95)$$

Расчет водоотделителя

В водоотделитель поступает смесь, состоящая из углеводородного отгона и воды; температура смеси определяется из расчета конденсатора-холодильника.

Определяется секундный расход смеси (м³/с). Плотность воды $\rho = 1000$ кг/м³, плотность отгона при температуре выхода из конденсатора - холодильника находится по [22].

Секундный расход смеси:

$$V = \frac{\frac{G_{отг}}{\rho_{отг}} + \frac{G_{в}}{\rho_{в}}}{3600}. \quad (2.96)$$

Диаметр принимается равным 0,5÷2,0 м.

Практическое сечение водоотделителя, м²:

$$F = \frac{\pi \cdot D^2}{4}. \quad (2.97)$$

Определение высоты водоотделителя.

Рабочая высота водоотделителя рассчитывается по времени пребывания смеси, необходимого для полного разделения смеси в аппарате. Из практических данных следует, что полное разделение воды и отгона протекает в течение 10 -15 минут.

$$h_p = \dot{\omega} \cdot t, \quad (2.98)$$

где: $\dot{\omega}$ – скорость отделения воды (принимается из практических данных в пределах 3÷5 мм/с).

Высота водяной подушки для устранения потерь отгона с отходящей водой принимается $h_b = 0,4 - 0,6$ м. Расстояние от днища аппарата до оси тру-

бы, отводящей воду, h_m принимается не менее 0,15 м. Высота парового пространства аппарата h_n принимается не менее 0,2 м.

Общая высота аппарата составит

$$H = h_p + h_e + h_m + h_n. \quad (2.99)$$

Определение высоты стояка водоотводящей трубы

Высоту стояка обычно рассчитывают исходя из условия равновесия слоя чистой воды в стояке и суммы слоев отгона и воды в аппарате по формуле

$$h = \frac{h_p \cdot \rho_{отг}}{\rho_e + h_n}. \quad (2.100)$$

Выбор емкостей

Выбор емкостей для сырья, готовой продукции, добавок, отгона ведется исходя из временного запаса.

Объем емкости:

$$V = m / \rho, \quad (2.101)$$

где ρ – плотность продукта при данной температуре, кг/м^3 ; m – временной запас продукта, кг.

Выбор насосов и компрессора

Характеристики насосов и компрессоров обычно приводятся в справочной литературе, ГОСТах, нормативах, и задача расчета сводится к выбору по каталогам типа и размеров оборудования, исходя из заданной или рассчитанной производительности и требуемого давления.

Расчет аппаратов для тепловых процессов

Основными аппаратами для тепловых процессов на битумной установке являются теплообменники для охлаждения готовой продукции, печи для нагрева сырья и дожига газообразных (газов отдува) и жидких продуктов окисления (отгона).

Методики расчета даны в [20, 23].

Дополнительно рекомендуемая литература дана в [24– 27].

3. ЛАБОРАТОРНЫЙ КОНТРОЛЬ ПРОИЗВОДСТВА И НОРМЫ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО РЕЖИМА

Задачей этого раздела является обоснование выбора форм и методов лабораторного контроля проектируемого производства с целью обеспечения его устойчивой безаварийной работы и выпуска продукции в соответствии с установленными нормами.

Лабораторный контроль качества сырья, продуктов и отходов битумного производства оформляется в виде табл. 3.1.

Таблица 3.1. Лабораторный контроль качества сырья, продуктов и отходов битумного производства

Наименование продукта	Место отбора проб	Показатели качества	Метод контроля по ГОСТ	Норма

Нормы технологического режима установки получения нефтяных битумов оформляются в виде табл. 3.2.

Таблица 3.2. Нормы технологического режима установки получения нефтяных битумов

Наименование аппаратов, показатели режима	Номер позиции	Единицы измерения	Допустимые пределы технологических параметров	Примечание

4. ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ И ОХРАНА ТРУДА НА ПРОИЗВОДСТВЕ

Битумные установки являются частью нефтеперерабатывающих заводов или самостоятельными производствами, поэтому меры безопасности при производстве битумов носят общий характер, связанный с переработкой горячих нефтепродуктов. К их числу относятся следующие противопожарные мероприятия: устранение возможных источников огня, герметизация аппаратуры, емкостей, фланцевых соединений, предупреждение обводнения нефтепродуктов во избежание выбросов и загорания, устройство защитных козырьков над тепловой изоляцией аппаратов и емкостей, препятствующих загрязнению изоляции битумов при переливе, и др.

Процесс получения нефтяных окисленных битумов является взрыво- и пожароопасным производством с вредными условиями труда. Безопасность производственного процесса в течение всего времени работы обеспечивается комплексом мероприятий:

1. Выбором производственного оборудования и организацией рабочих мест.
2. Устранением непосредственного контакта рабочих с нефтепродуктами, реагентами, оказывающими вредное воздействие.
3. Автоматизацией и применением дистанционного управления технологическим процессом из помещения операторной, где созданы нормальные условия труда.

Дистанционное управление технологическим процессом позволяет рационально использовать труд работающих, своевременно получать информацию о возникновении отклонений от норм технологического режима, осуществлять систему контроля и управления всем технологическим процессом, обеспе-

чить защиту работающим и аварийное отключение оборудования.

При разработке данного раздела необходимо рассмотреть следующие вопросы:

- характеристики производственной среды с точки зрения опасностей и вредностей;
- представить данные о пределах взрываемости, самовоспламеняемости, ПДК веществ;
- дать анализ опасных и вредных производственных факторов: класс помещений и зон для наружных установок по взрывопожароопасности;
- представить категорию и группу взрывоопасных смесей, паров, жидкостей и других веществ;

- дать классификацию помещений или условия работ по степени поражения электрическим током;
- дать категорию молниезащиты и тип зоны защиты;
- провести анализ опасных и вредных производственных факторов, имеющих место при изготовлении, монтаже, эксплуатации и ремонте оборудования данной установки;
- представить мероприятия по обеспечению безопасных и здоровых условий труда (мероприятия по технике безопасности, по промышленной санитарии, по пожарной безопасности).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В учебном пособии «Производство окисленных битумов» отражены теоретические основы производства окисленных нефтяных битумов и даны методические указания к выполнению курсового и дипломного проектов, связанных с производством окисленных битумов.

Изложенные теоретические основы помогут студентам при составлении литературного материала. В пособие освещен материал по свойствам и классификации битумов по назначению и способу получения, химизму и кинетике процесса окисления, основным методам получения нефтяных битумов, влиянию технологических параметров и группового углеводородного состава сырья на процесс окисления и свойства получаемых битумов.

В разделе технологические расчеты приведены материальные балансы установки и колонны окисления, тепловой баланс окислительной колонны, механический расчет колонны окисления (определение геометрических размеров колонны, конструкция колонны, условия эксплуатации и др.).

Учебное пособие предназначено для студентов, бакалавров и магистров при выполнении научно-исследовательской работы по получению нефтяных битумов, а также при выполнении курсовых и дипломных проектов.

Данное пособие окажется полезным также и инженерно-техническому составу, связанному с производством нефтяных битумов при проведении технико-технологических расчетов основного и вспомогательного оборудования.

Список литературы.

1. Грудников И.Б. Производство нефтяных битумов. /И.Б. Грудников. – М.: Химия, 1983. - С. 57.
2. Гун Р.Б. Нефтяные битумы./Р.Б. Гун - М.: Химия, 1973.- 432 с.
3. Сергиенко С.Р. Высокомолекулярные соединения нефти. / С.Р. Сергиенко – М.: Химия, 1964.- 535 с.
4. Пажитова Н.П. Исследование свойств битумов, применяемых в дорожном строительстве / Н.П. Пажитова, Т.В. Потапова - М.: Труды СоюзДорНИИ, 1970.
5. Розенталь Д.А.. Битумы. Получение и способы модификации / Д.А. Розенталь.- Л.: ЛТИ, 1979. – 80 с.
6. Апостолов С.А. Научные основы управления реакциями окисления в процессах получения битумов / С.А. Апостолов. //Известия вузов. Серия Нефть и газ.-1985. - № 9.
7. Рудин М.Г. Карманный справочник нефтепереработчика / М.Г.Рудин М.Г., В.Е. Сомов, А.С. – ОАО «ЦНИИТЭнефтехим». М. 2004. - С.213-214.
8. Сафиева Р.З. Физикохимия нефти / Р.З. Сафиева – М.: Химия. 1998. - 381 с.
9. Серебряков А.Ю. Регулирование фазовых переходов в процессе окисления нефтяных остатков. – Автореферат кандидатской диссертации.– М.1985. - 24 с. МИНХ и ГП им. И.М. Губкина.
10. Ишмухамедова Н.К. / Н.К. Ишмухамедова., К.И. Дюсенгалиев //Химия и технология топлив и масел. - 1990.- № 8. -С.14-15.
11. Даммаж Г.А. Интенсификация процессов получения окисленных битумов активацией сырья. Автореферат канд. дисс. Новополец: Полоцкий госуларст. университет. 1997. – 19 с.
12. Кемалов А.Ф. Использование отходов нефтехимических производств для интенсификации процесса получения нефтяных битумов. Автореферат канд. дисс. Казань: КГТУ. 1995. - 15с.
13. Маргулис М.А. Звукохимические реакции и соннолюминесценция / М.А. Маргулис. – М.: Химия. 1986. - 288 с.
14. Патент РФ № 2009160. 1994.
15. Патент РФ № 1701776. 1991.
16. Кемалов А.Ф. Роль активирующих добавок в процессе окисления нефтяного остатка / А.Ф. Кемалов, Т.Ф. Ганиева, Р.З. Фахрутдинов. //Химия и технология топлив и масел. 2003. № 5. - С. 35-36.

17. Патент №1766941. 1993 г.
18. Патент №2178442 (РФ). 2002.
19. Черножуков Н.И. Технология переработки нефти и газа / Н.И. Черножуков. – М.: Химия, 1978. - ч.3.
20. Танатаров М.Н. Учеб. пособие для вузов / М.А. Танатаров, М.Н. Ахметшина, Р.А. Фасхутдинов и др. – М.: Химия, 1987. - 352 с.
21. Кузнецов А.А.. Расчет процессов и аппаратов нефтеперерабатывающей промышленности / А.А.Кузнецов – Л.: Химия, 1974.
22. Сарданашвили А.Г. Примеры и задачи по технологии переработки нефти и газа. /А.Г. Сарданашвили, А.И. Львова – М. :Химия, 1980.
23. Косинцев В.И.. Основы проектирования химических производств / В.И. Косинцев, А.И.Михайличенко, Н.С. Крашенинникова и др. - М. ИКЦ – «АКАДЕМИКА». 2008.
24. Поконова Ю.В. Использование нефтяных остатков/ Ю.В. Поконова – СПб.: ИК «Синтез», 1992. – 291с.
25. Мановян А.К. Технология переработки природных энергоносителей / А.К. Мановян – М.: Химия, «Колос», 2004. – 456 с.
26. Поконова Ю.В. Нефть и нефтепродукты / Ю.В. Поконова - СПб.: Изд. «Профессионал», 2003. – 902 с.
27. Поконова Ю.В. Практический справочник по нефтепродуктам / Ю.В. Поконова – СПб.: ИК «Синтез», 2005. – 180 с.