



Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования

АСТРАХАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ



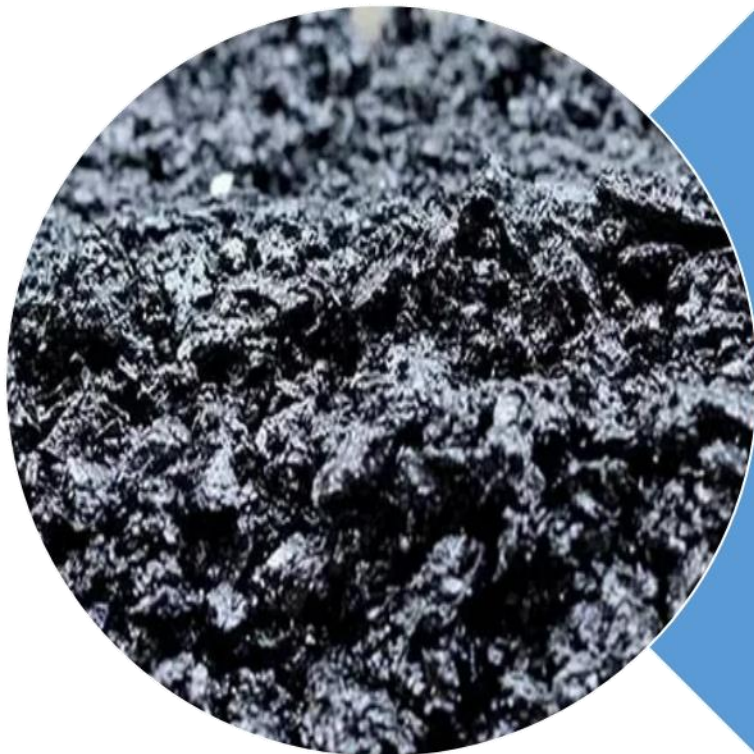
Федеральное агентство
по рыболовству



Министерство
сельского хозяйства
Российской Федерации

Производство битума: конструкция оборудования, материалы, перспективы развития.

Работу выполнила студентка группы днхтм-11 Иващенко
Татьяна Витальевна



Битум — ключевой материал в дорожном строительстве, кровельных и гидроизоляционных работах. Его качество напрямую зависит от технологии и оборудования, используемого на нефтеперерабатывающих заводах (НПЗ). Современное оборудование для производства битумов представляет собой комплекс высокотехнологичных установок, работающих в агрессивных средах при высоких температурах и давлениях. В данной работе рассматриваются конструктивные особенности основного оборудования, применяемые материалы для его изготовления, а также перспективные направления развития этой отрасли.

Основные характеристики битума

Битум – это вязкое либо твердое черное вещество органического происхождения. В переводе с латинского сырье называется горной смолой, в простонародье – асфальтом. Базовой основой являются углерод (до 87 %) и водород (до 12 %). Примеси чаще представлены соединениями азота (до 2 %), кислорода (до 5 %), серы (0,5-7 %), металлов.

В состав композита могут входить различные смеси:

- Масла (30-60 %). От них зависит вязкость и пластичность, которые проявляются в разной степени при нагревании. Чем выше содержание масел, тем ниже температура размягчения материала.
- Смолы (20-40 %). Эта группа веществ задает адгезионные свойства. Здесь могут присутствовать азот (до 25 %) и сера (до 10 %).
- Асфальтеновые кислоты (до 3 %). Условно их относят к поверхностно-активным веществам (ПАВ). Они при нагревании разлагаются, но не становятся жидкими. Под термическим воздействием также теряется способность растворяться. Дополнительно они способствуют адгезии битумного состава к каменным основаниям.
- Асфальтены (10-40 %) — тяжёлые, твёрдые, неплавкие вещества с молекулярной массой до 5000, чёрного цвета, плотностью несколько большей 1 г/см^3 , растворимы только в хлороформе и сероуглероде. Влияют на структурообразование, температуроустойчивость, вязкость и твёрдость.
- Карбены и карбоиды (1-3 %) — твёрдые вещества с высоким содержанием углерода, практически нерастворимые в органических растворителях. Содержатся в битумах в небольших количествах и повышают их хрупкость и вязкость.
- Асфальтогеновые кислоты (1-3 %) — смолообразные вещества серо-коричневого цвета с плотностью более 1 г/см^3 . Способствуют более интенсивной адгезии битумов.

Горная смола обладает следующими свойствами:

вязкость – в текучем состоянии масса способна принимать любую форму формируя равномерный рабочий слой;

плотность – $950-1500 \text{ кг/м}^3$;

Температурный коэффициент плотности характеризует изменение плотности при изменении температуры на 1°C . Для всех битумов он почти одинаков и принят равным $0,0006 \text{ г/}(\text{см}^3 \cdot \text{град})$.

гидрофобность – затвердевшие покрытия имеют низкопористую структуру, проявляют стойкость к длительному воздействию влаги;

химическая инертность – материал устойчив ко многим щелочным, кислотным, солевым и другим агрессивным средам, включая процессы провоцирующие коррозирование;

теплопроводность и теплоемкость – $0,5-0,6 \text{ Вт/м}^\circ\text{C}$ и $1,59-1,97 \text{ кДж/кг}^\circ\text{C}$;

Температура вспышки битума определяется в открытом тигле по ГОСТ 4333–87 и составляет обычно более 200°C .

электрическая проводимость – материал является диэлектриком.

Водостойкость характеризуется содержанием водорастворимых соединений (в битуме не более $0,2...0,3\%$ по массе).



Поверхностное натяжение битумов при температуре 20...25 °С составляет 25...35 эрг/см². От содержания поверхностно-активных полярных компонентов в органическом вяжущем зависит смачивающая способность вяжущего и его сцепление с каменными материалами (порошкообразными наполнителями, мелким и крупным заполнителем).

Старение – процесс медленного изменения состава и свойств битума, сопровождающийся повышением хрупкости и снижением гидрофобности. Процесс старения ускоряется под действием солнечного света и кислорода воздуха вследствие возрастания количества твёрдых хрупких составляющих за счёт уменьшения содержания смолистых веществ и масел.

Реологические свойства битума зависят от группового состава и строения. Жидкие битумы, имеющие структуру типа золь, ведут себя как жидкости, течение которых подчиняется закону Ньютона. Твёрдые битумы, имеющие структуру типа гель, относятся к вязкоупругим материалам, так как при приложении к ним нагрузки одновременно возникает упругая (обратимая) и пластическая (необратимая) составляющие деформации.

Для описания процесса деформирования вязкоупругих тел используют реологическую модель Максвелла и др. Основными показателями, определяемыми при исследовании реологических свойств битумов, являются вязкость и деформативные характеристики битума (модуль упругости, модуль деформации и др.). Поведение битумов под действием внешних деформирующих сил определяется комплексом механических свойств. К этим свойствам относятся вязкость, упругость, пластичность, хрупкость, усталость (изменение свойств под воздействием нагрузки), ползучесть и прочность.

ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Твёрдость определяется по глубине проникания в битум иглы пенетromетра (в десятых долях миллиметра). Этот показатель характеризует глубину проникания тела стандартной формы в полужидкие и полутвёрдые продукты при определённом режиме, обуславливающим способность этого тела проникать в продукт, а продукта – оказывать сопротивление этому прониканию.

Температура размягчения определяется с помощью прибора «кольцо и шар», помещаемому в сосуд с водой; она соответствует той температуре нагреваемой воды, при которой металлический шарик под действием собственной массы проходит через кольцо, заполненное испытуемым битумом.

Температура хрупкости – это температура, при которой материал разрушается под действием кратковременно приложенной нагрузки. Температура хрупкости характеризует поведение битума в покрытии: чем она ниже, тем выше качество битума.

Индекс пенетрации характеризует степень коллоидности битума или отклонение его состояния от чисто вязкостного.

Растяжимость характеризуется абсолютным удлинением (см) образца битума («восьмёрки») при температуре 25 °С и определяется на приборе – дуктилометр. Этот показатель косвенно характеризует также прилипаемость битума и связан с природой его компонентов.

Адгезия (прилипание) объясняется образованием двойного электрического поля на поверхности раздела плёнки битума и каменного материала. Адгезия битумов зависит от полярности компонентов (асфальтенов и мальтенов) и характеризуется электропроводностью растворов этих веществ в неполярных растворителях.

Реологические свойства битума для г. Астрахань

Для Астрахани и Астраханской области, которая относится к III–IV дорожно-климатическим зонам (теплый и жаркий климат с мягкой зимой), требования к реологическим свойствам битума будут смещены в сторону теплостойкости и сдвигоустойчивости.

Главная задача здесь — чтобы дорога не "плыла" летом при температурах выше +40°C в тени (и до +60–70°C на самом покрытии). При этом зимой температура редко опускается ниже -25°C – -30°C, поэтому требования к морозостойкости (хотя они важны) не такие жесткие, как, скажем, в Якутии или Сибири.

Для климата Астрахани подходят следующие марки:

По ГОСТ 33133 (вязкие дорожные битумы):

БНД 70/100 (самый популярный выбор для юга). Он достаточно вязкий, чтобы держать форму в жару, но не слишком хрупкий для местной зимы.

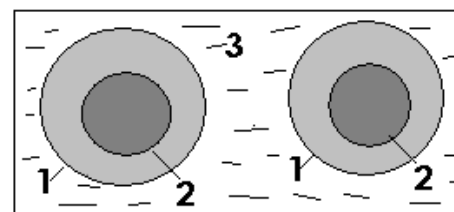
БНД 50/70 (еще более жесткий). Используется для самых нагруженных трасс (федеральные дороги) в жарких регионах. Если взять БНД 100/130 (более жидкий), есть риск образования колеи летом.

Температура размягчения: Для Астрахани желательно, чтобы она была не ниже 48–50°C (а для БНД 50/70 — до 53–55°C). Это "температура плавления" битума в лаборатории

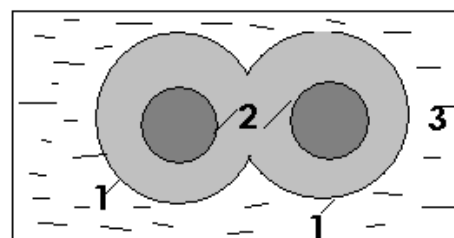
Пенетрация (глубина проникания иглы) при 25°C: Для БНД 70/100 это 71–100 (чем меньше цифра, тем битум тверже и лучше для юга в рамках марки).

Температура хрупкости: Должна быть не выше -18°C...-21°C.

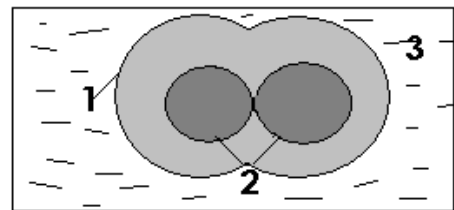
Строение битума



II тип структуры - золь



III тип структуры - золь-гель



I тип структуры - гель

- 1 - сольватные оболочки
- 2 - асфальтеновое ядро
- 3 - масло

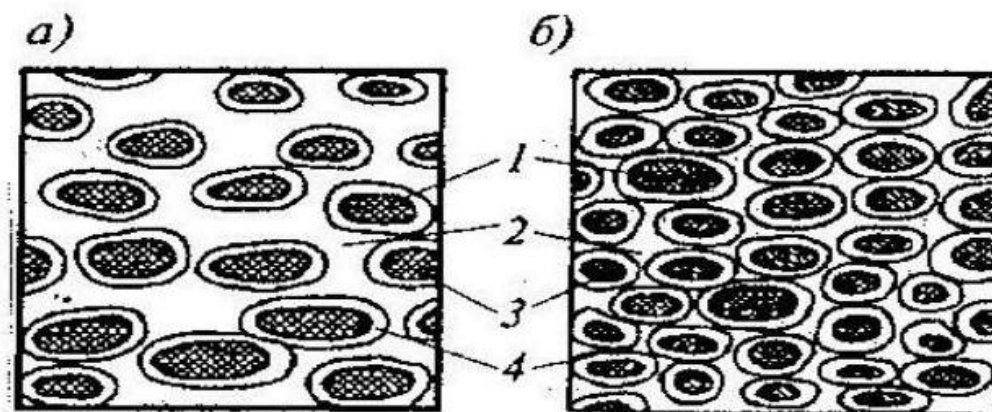


Рис.13.1. Схема структуры битума:
а) жидкого; б) твердого; 1 - мицелла;
2 - раствор смол в маслах; 3 - асфаль-
тены (ядро мицеллы размером 18...28
мкм); 4 - смолы (оболочка мицеллы)

Классификация

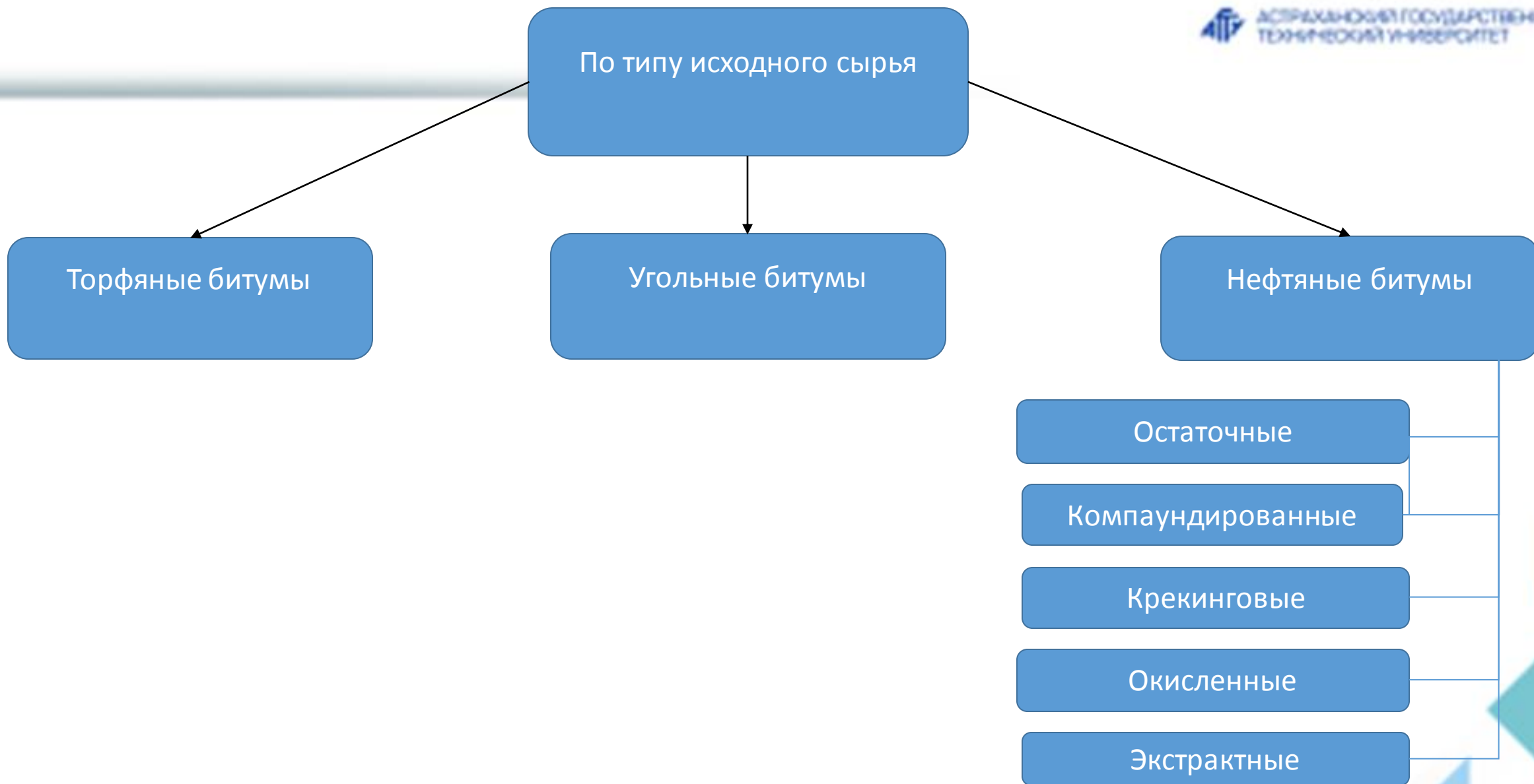
По происхождению

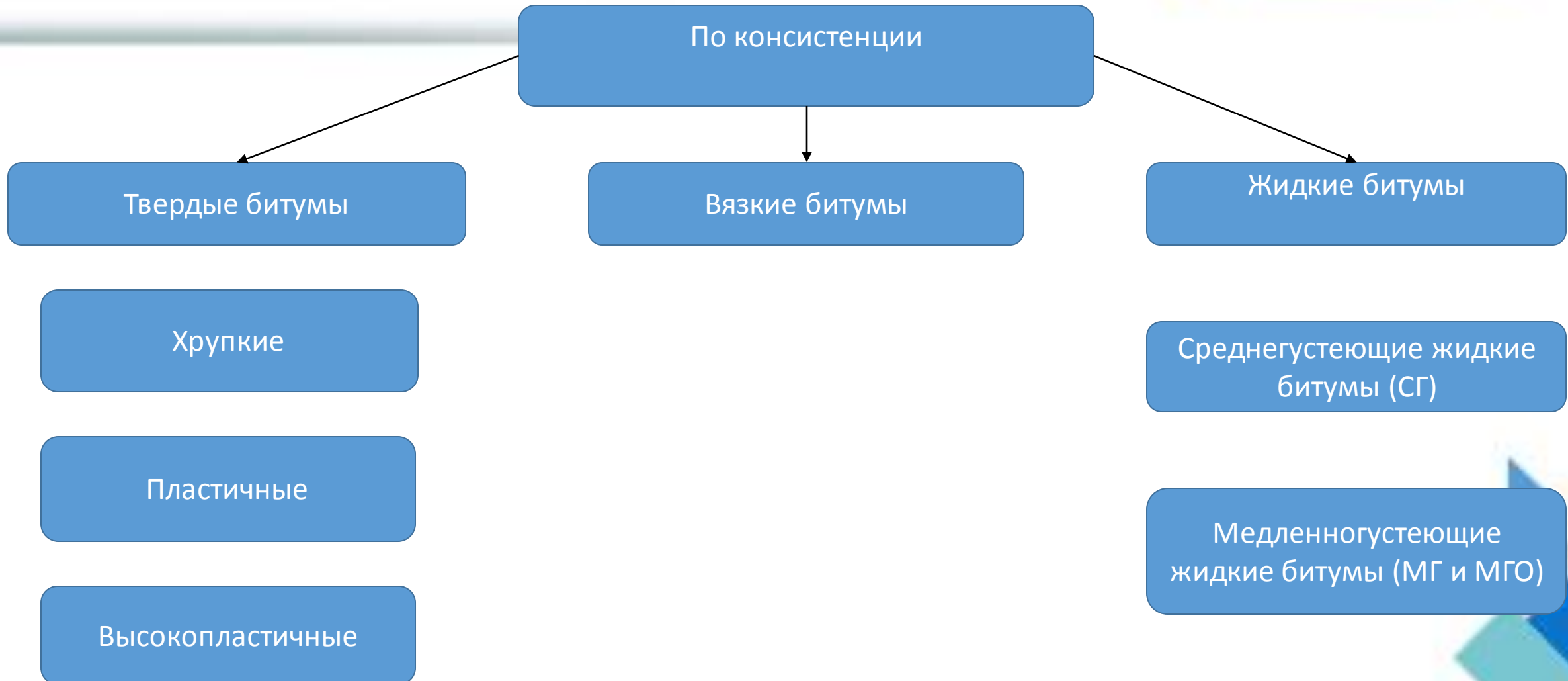
Природные битумы

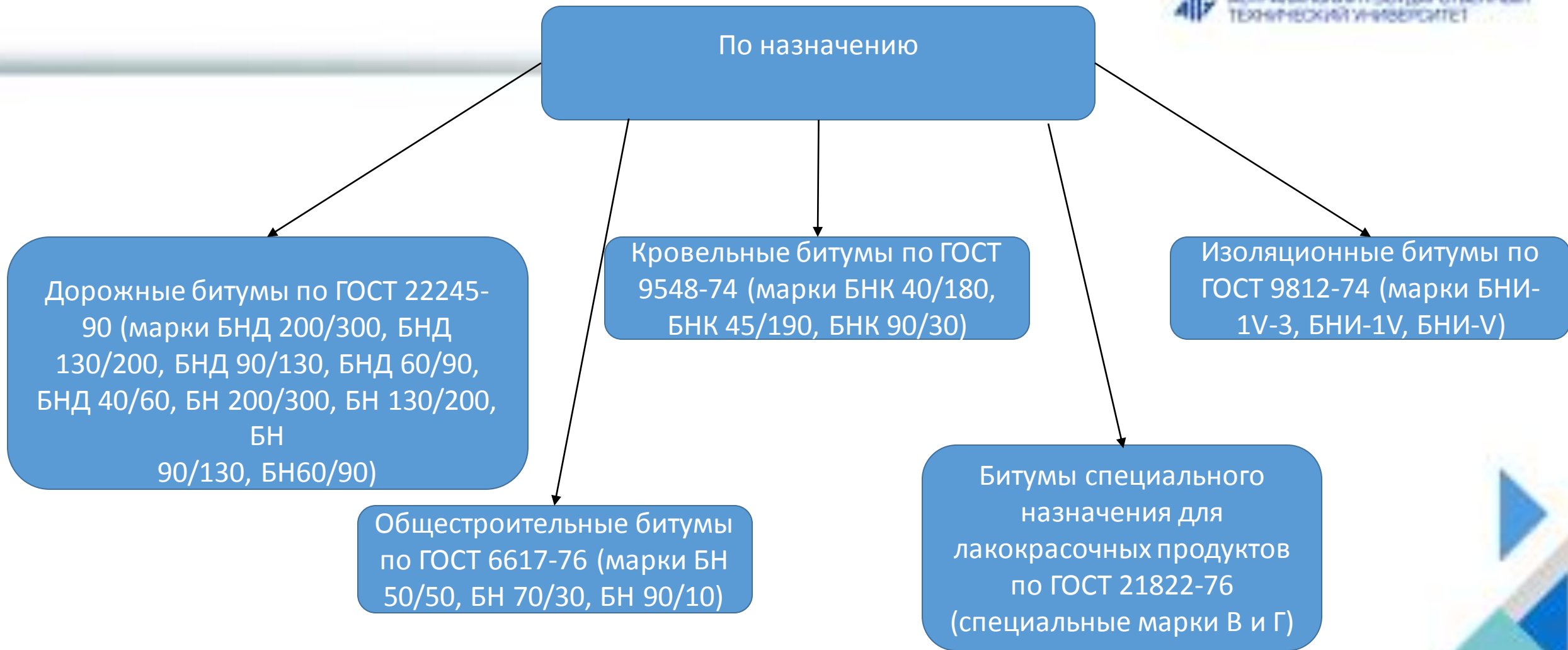
Особенностью данного типа битума является высокое содержание минеральных веществ и примесей, в том числе в составе могут присутствовать нафтеновые кислоты, сложные эфиры, сера и цветные металлы.

Искусственные (технические) битумы

Близки по составу к природным битумам, но представляют собой остаточный продукт переработки нефти, каменноугольной смолы и сланцев. В составе может содержаться высокое количество парафина, что делает его более ценным.







Классификация нефтяных битумов по способу производства

Для производства нефтяных битумов используют следующие процессы:

- 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).

Таблица 2

Марка битума	Пенетрация, 0,1 мм при температуре		Температура, °С			Дуктильность, см, при температуре		Изменение температуры размягчения после прогрева, °С, не более	Индекс пенетрации
	25°С не менее	0°С не менее	размягчения, не ниже	хрупкости, не выше	вспышки, не ниже	25°С не менее	0°С не менее		
Битум нефтяной дорожный (БНД)									
200/300	201-300	45	35	-20	220	-	20	7	-1 - +1
130/200	131-200	35	40	-18	220	70	6	6	-1 - +1
90/130	91-130	28	43	-17	230	65	4	5	-1 - +1
60/90	61-90	20	47	-15	230	55	3,5	5	-1 - +1
40/60	40-60	13	51	-12	230	45	-	5	-1 - +1
20/30	20-30	-	55-63	-	240	-	-	8	-1,5 - +0,7
Битум нефтяной строительный (БН)									
50/50	41-60		50-60		230	4			
70/30	21-40		70-80		240	3			
90/10	15-20		90-105		240	1			
Битум нефтяной кровельный (БНК)									
40/180	160-210		37-44	-	240				
45/90	160-220		40-50	-	240				
90/30	25-35		80-95	-10	240				
Битум нефтяной изоляционный (БНИ)									
IV-3	30-50	15	65-75		250		4		
IV	25-40	12	75-85		250		3		
V	20-40	9	90-100		250		2		

Основные этапы технологического цикла производства битума



Дегидратация и подготовка сырья

Удаление воды из нефтяных остатков — начальный и критический этап. Обеспечивается оборудованием с выдержкой температуры для улучшения последующего обессмоливания.



Разгонка и обессмоливание

Процесс разделения компонентов на фракции с помощью колонн различного типа. От качества оборудования зависит чистота битума и выход продукта.



Окисление и финишная обработка

Воздействие кислородом изменяет химический состав битума, повышая его прочность и термостойкость. Требуется строгое регулирование параметров в колоннах окисления.

Химизм процесса



Углеводороды

- Смолы
- Асфальтены
- Карбены
- Карбоиды



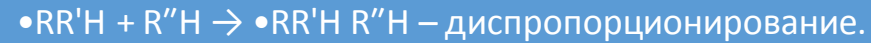
Углеводороды

- Кислоты
- Оксикислоты
- Асфальтеновые кислоты

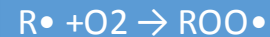
- Схема превращения сырья в битум следующая:



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



- 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.

Промышленные способы производства битума

1. Глубоковакуумная перегонка высокосернистых высокосмолистых нефтей (остаточные битумы)

Для производства остаточных битумов используют мазуты и гудроны, получаемые из различных нефтей, преимущественно содержащих значительное количество смол и асфальтенов.

Температура перегонки — обычно поддерживается 400–420°C. При более высокой температуре сырьё и продукты перегонки разлагаются, качество битума ухудшается.

Остаточное давление — должно быть 46,5–93 кПа (35–70 мм рт. ст.). С углублением вакуума и увеличением расхода пара повышаются доля отгона масляных фракций и температура размягчения битума.

Расход водяного пара — с увеличением расхода пара повышаются доля отгона масляных фракций и температура размягчения битума.

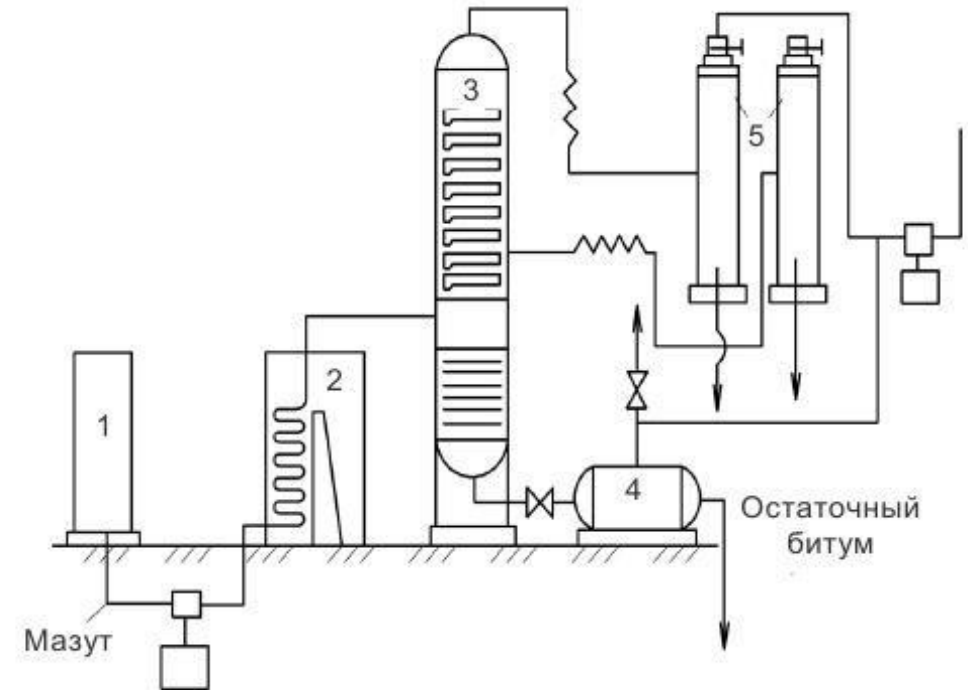


Рис. 13.1. Технологическая схема производства остаточного битума:

- 1 – мерный измеритель для сырья; 2 – трубчатая печь;
- 3 – вакуумная колонна; 4 – бак для готового продукта;
- 5 – конденсаторы

Рис. 10. Принципиальная технологическая схема установки получения окисленного битума с реакторами колонного и змеевикового типа: 1 – печь; 2 – смеситель; 3 – змеевиковый реактор; 4 – испаритель; 5 – сепаратор; 6 – окислительная колонна; 7 – сепаратор смешения; I – сырье; II – сжатый компрессором воздух; III – воздух на охлаждение змеевикового реактора; IV – битум; V – черный соляр; VI – газы в печь; VII – водяной пар; VIII – вода

3. Компаундирование асфальтов пропан-бутановой деасфальтизации с нефтяными остатками или переоxygenенных битумов с исходным сырьём и другими нефтяными остатками (компаундированные битумы)

Метод «переоxygenение — разбавление». Исходное сырьё вначале окисляют до температуры размягчения 80–100 °С, а затем битумную основу, представляющую собой концентрат смол и асфальтенов, разбавляют исходным сырьём.

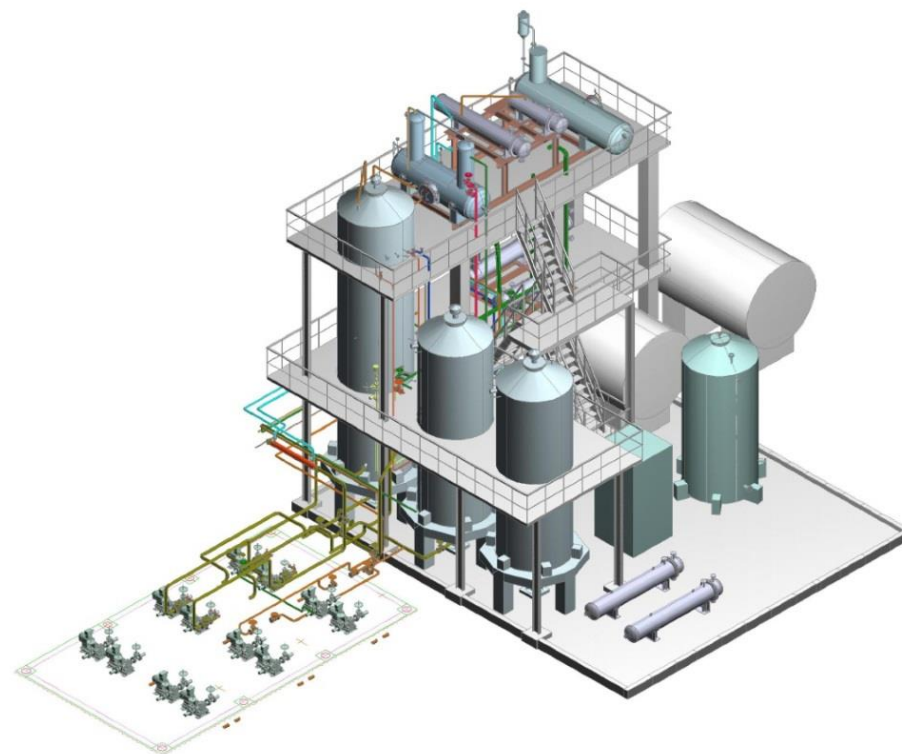
Использование неокисленных компонентов. В качестве неокисленных компонентов компаундированных битумов можно использовать гудрон, затемнённый вакуумный газойль (слоп), асфальт деасфальтизации, экстракт селективной очистки масел и другие продукты переработки нефти.

Установка производства битума из мазута МБУ-5

Установка МБУ-5 предназначена для получения окисленных битумов различных марок из мазута. В установке МБУ-5, по производству дорожного или строительного битума реализована технология получения продукта из мазута или, гудрона путём окисления кислородом воздуха в проточном реакторе и аппаратах колонного типа. Установка может использоваться в составе МИНИ НПЗ с привязкой к другим установкам (первичной переработки нефти) или как самостоятельное производство.

Нагрев сырья осуществляется рекуперативным теплообменом в теплообменниках и автоматизированным нагревателе углеводородов АНУ-1.5.

Получение битума из мазута происходит через промежуточную стадию получения гудрона из мазута на вакуумном блоке. В вакуумном блоке из мазута выделяется вакуумный газойль и получается гудрон, который направляется на окисление.



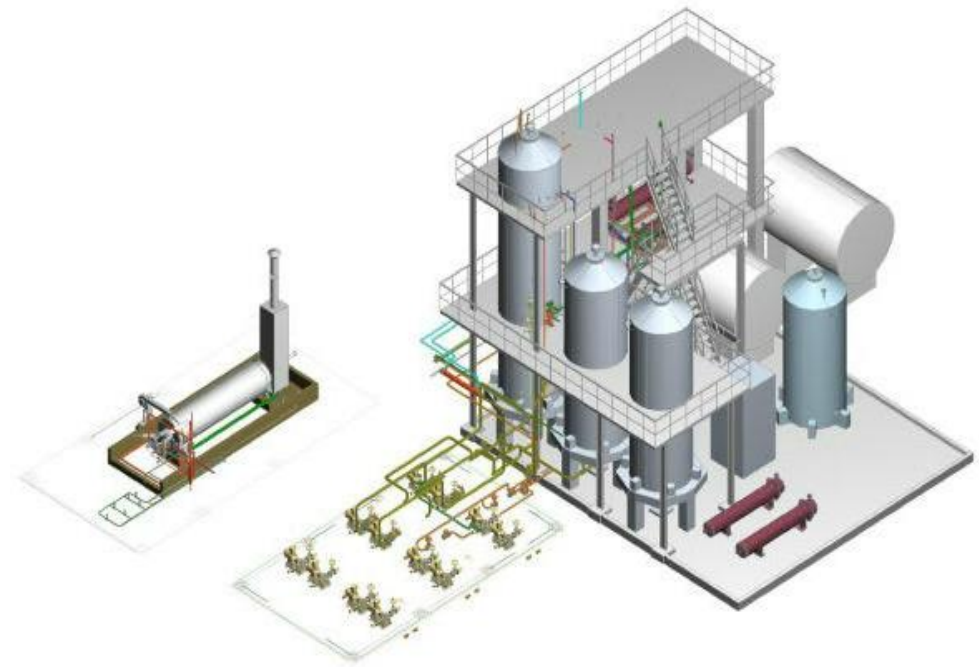
Установка производства битума из гудрона УПБ-1

Установка УПБ-1 предназначена для получения окисленных битумов различных марок из гудрона. В установке УПБ-1, по производству дорожного или строительного битума реализована технология получения продукта из гудрона путём окисления кислородом воздуха в проточном реакторе и аппаратах колонного типа. Установка может использоваться в составе МИНИ НПЗ с привязкой к другим установкам (первичной переработки нефти) или как самостоятельное производство.

В среднем установки получения битума из гудрона УПБ-1 имеют производительность по сырью от 20000 до 28 000 тонн в год.

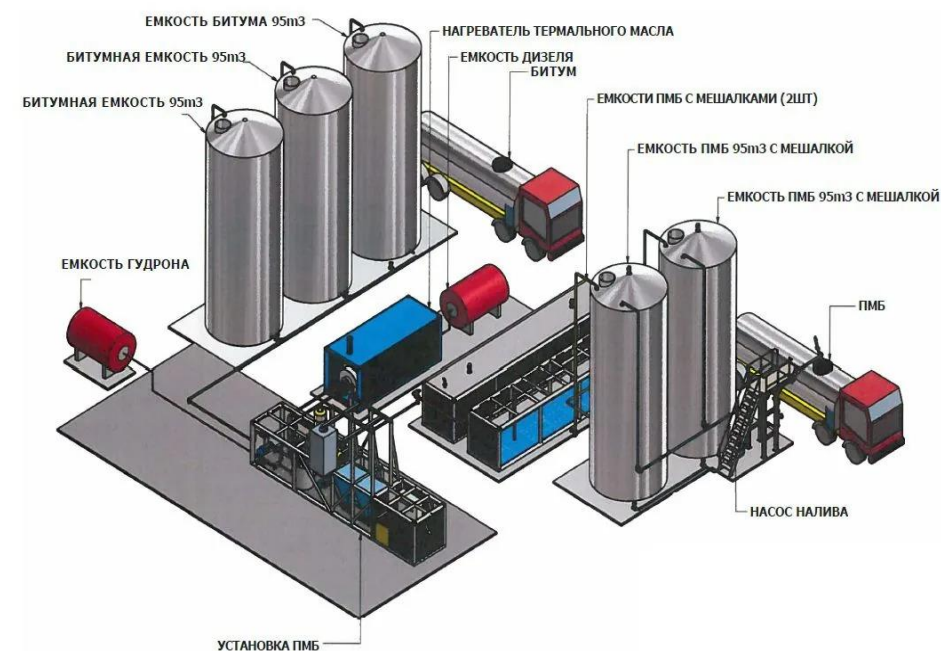
Нагрев сырья осуществляется рекуперативным теплообменном в теплообменниках и автоматизированным нагревателем углеводородов АНУ-1.2.

Оборудование (теплообменные аппараты, окислительные емкости, насосы) размещается под и на технологической этажерке, состоящей из 3-х уровней. Технологическая этажерка по правилам и нормам ПБ проектируется как железобетонная конструкция.



Основное оборудование для получения битума

Стандартная установка по производству битума состоит из окислительных емкостей- реакторов, печи, битумных насосов, редуктора, электродвигателя и пульта управления. С помощью пальцевых муфт осуществляется передача между насосом и редуктором и соответственно между редуктором и электродвигателем. Также установка по производству битума оснащена вращающимися частями, закрытыми защитными кожухами.



Реактор (окислительная ёмкость)

— это аппарат, в котором происходит окисление сырья (тяжёлых остатков переработки нефти, их смесей с экстрактами, смолами или другими тяжёлыми продуктами нефтепереработки) до битума. Процесс осуществляется путём продувки воздуха через слой жидкости.



Окислительная колонна.

Вертикальный пустотелый цилиндрический сосуд, работающий по схеме непрерывного действия.

В низу колонны для подачи воздуха расположен коллектор-барботер. Уровень жидкой фазы в колонне составляет 14-15м, высота парового пространства на верху колонны – не менее 5м. Выделяющаяся в результате реакции окисления теплота идет на нагревание сырья. До температуры реакции (200-280°C). При недостатке тепла часть сырья подогревают в трубчатой печи, при избытке тепла - его отводят путем ввода на верх колонны воды или водяного пара. В связи с тем, что битумы и гудроны при избытке воздуха способны воспламеняться, ограничивают концентрацию кислорода в газах окисления (менее 5% по объему).

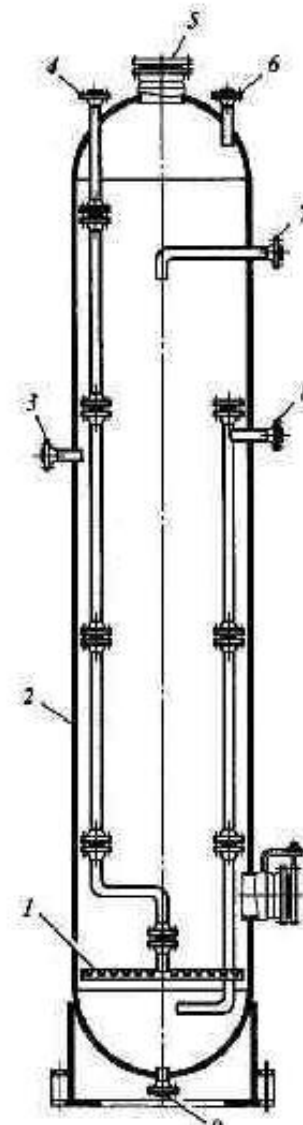


Рис.9.1.
Окислительная
колонна для
получения
битума

- 1** - коллектор-барботер для подачи воздуха;
- 2** - корпус;
- 3** - штуцер ввода гудрона;
- 4** - штуцер ввода воздуха;
- 5** - люки;
- 6** - штуцер вывода газов окисления;
- 7** - штуцер ввода воды;
- 8** - штуцер вывода продукта;
- 9** - штуцер дренажа

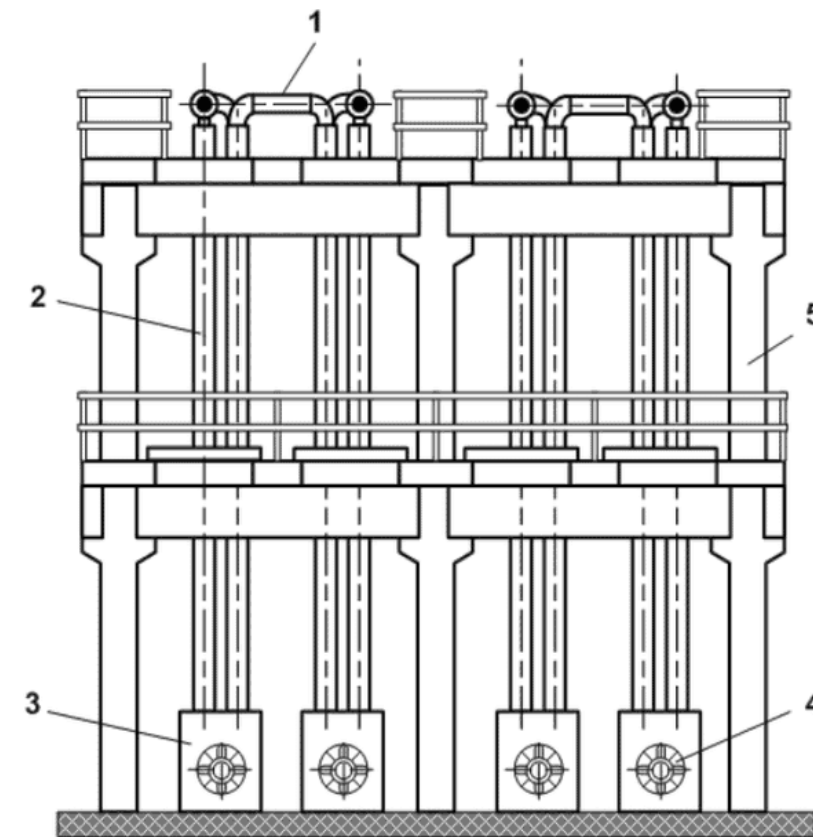
Трубчатый реактор

Аппарат с вертикально расположенными трубками, соединёнными «калачами» в непрерывный змеевик. Окисление протекает в условиях интенсивного перемешивания сырья с воздухом за счёт высоких скоростей реакционной смеси. Вертикальное расположение труб препятствует расслоению газовой и жидкой фаз, что улучшает условия их контакта. Трубчатые реакторы используют для производства строительных битумов.

Принцип работы

Окисление в реакторе протекает в условиях интенсивного перемешивания сырья с воздухом за счёт высоких скоростей реакционной смеси. Вертикальное расположение труб препятствует расслоению газовой и жидкой фаз, что улучшает условия их контакта.

Прореагировавшая газожидкостная смесь поступает из реактора в испаритель, где разделяется на газы и жидкость. Газы уходят с верха испарителя на обезвреживание, жидкая фаза — битум — из нижней части испарителя откачивается. Часть жидкости (в балансовом количестве) выводят из процесса как готовый продукт, другую, большую часть — рециркулируют.

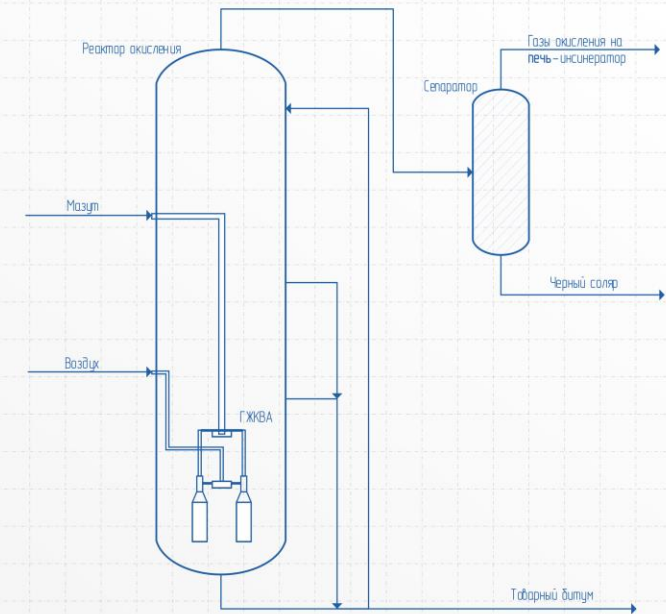


1 - реакционные трубы; 2 - кожух; 3 -
распределительный воздушный короб; 4 -
вентилятор; 5 - опорные конструкции
Рисунок 2.27 – Двухпоточный четырехсекционный
рубчатый реактор

Газожидкостной реактор

Представляет собой вертикальный цилиндрический пустотелый корпус, распределитель свежего воздуха и технологические патрубки для ввода исходного сырья, свежего воздуха и вывода готового продукта и отработанных газов. Исходное сырьё (тяжёлые нефтяные остатки, нагретые до определённой температуры) непрерывно поступает в среднюю часть реактора, а в нижнюю его часть через патрубков и распределитель непрерывно подаётся расчётное количество свежего воздуха, который, проходя через слой сырья, окисляет его. Отработанные газы отводятся через патрубков из верхней части реактора, и после выделения из них захваченных капелек реакционной массы обезвреживаются и выбрасываются в атмосферу. Уловленную реакционную массу возвращают обратно в реактор. Готовый продукт выводится на склад через патрубков, расположенный в нижней части реактора.

Принципиально-технологическая схема реактора окисления установки получения дорожного битума с использованием газожидкостного кавитационно-вихревого аппарата (ГЖВ), разработки ООО НИПИ «ПЕГАЗ»



Используются в установках для получения битума — процесса окисления сырья кислородом воздуха (тяжёлых остатков переработки нефти, их смесей с экстрактами, смолами или другими тяжёлыми продуктами нефтепереработки) до битума.

Некоторые типы печей для получения битума:

- Трубчатые печи
- Печи с частичной подачей воздуха
- Печи, сконфигурированные двумя контурами нагрева

Некоторые установки имеют в своём составе несколько параллельно работающих реакторов, которые могут быть одинаковыми (универсальными) или выполненными индивидуально под конкретную марку битума.

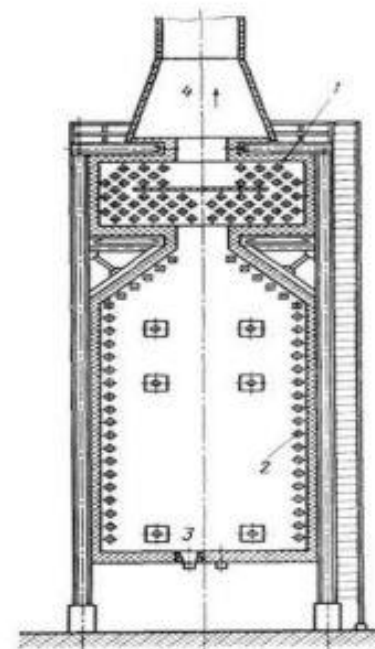
Трубчатые печи

Перед поступлением в кубы окисления сырьё (например, гудрон) прокачивается насосами через трубчатую печь двумя потоками для обогрева до 190–240°C. По способу передачи тепла различают радиантные, конвекционные и радиантно-конвекционные печи.

Камера радиации — топочное пространство, облицованное огнеупорной футеровкой, где происходит сжигание топлива и передача тепла преимущественно излучением.

Камера конвекции — служит для рекуперации физического тепла дымовых газов, которые поступают из радиантной камеры. В конвективной секции тепло к нагреваемой смеси передаётся преимущественно конвекцией и немного за счёт излучения трехатомных продуктов сгорания топлива.

Схема трубчатой печи



Г - узкокамерные с
верхним отводом
дымовых газов;

С - пламенный со
свободным
факелом.

1 - змеевик
конвекционных труб;

2 - змеевик
радиантных труб;

3 - горелка;

4 - дымовая труба.

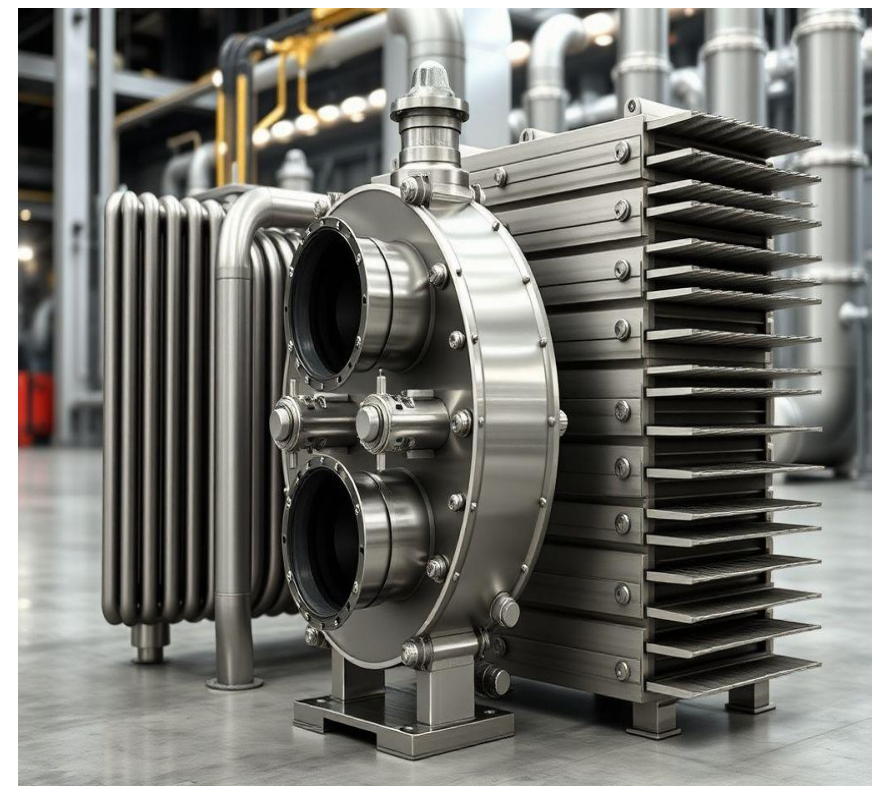
Теплообменные аппараты: конструкции и эффективность

Типы и материалы теплообменников

Трубчатые, кожухотрубные и пластинчатые теплообменники широко применяются в производстве битума для управления температурой технологических потоков. Для их изготовления используют углеродистую и нержавеющую сталь, а также алюминиевые пластины, обеспечивающие оптимальную теплопередачу.

Показатели эффективности и критерии выбора

Коэффициенты теплопередачи являются ключевыми параметрами при выборе теплообменного оборудования. Высокая эффективность достигается за счёт оптимизации конструкции и использования материалов с хорошей теплопроводностью, что влияет на экономичность всего технологического процесса.



Сводная таблица основного оборудования

Наименование оборудования	Основная функция	Ключевые особенности
Трубчатая печь	Нагрев сырья до температуры реакции	Обогреваемые змеевики, зона радиации и конвекции
Колонна окисления	Основной аппарат для получения окисленного битума	Вертикальный аппарат с барботером, работа при 260-300°C, материал 15X5M
Теплообменник	управление температурой технологических потоков	Необходимость использовать материал с хорошей теплопроводностью
Испаритель-сепаратор	Отделение легких фракций от готового битума	Обеспечивает стабильность продукта
Система очистки отходящих газов	Очистка газов перед выбросом в атмосферу	Скруббер (химическая очистка) + Термоокислитель (дожигание)
Резервуары битума	Хранение, гомогенизация и отгрузка готовой продукции	С подогревом, перемешиванием, инертной средой и понтоном
Насосы (для сырья и битума)	Перекачка высоковязких сред	Поршневые/шестеренные, с обогреваемой рубашкой

Материалы для оборудования производства битума

Основным материалом для изготовления оборудования является сталь высокой прочности, обеспечивающая надежность и устойчивость к высоким температурам и агрессивной среде битумного производства.

Также применяются жаропрочные сплавы и коррозионно-устойчивые покрытия для защиты оборудования от химического воздействия и увеличения эксплуатационного ресурса в условиях непрерывных циклов нагрева и охлаждения.



Стали, применяемые для изготовления оборудования производства битума

Марка стали (Россия/ГОСТ)	Аналогичная марка (DIN, AISI)	Основное назначение в оборудовании	Критически важные свойства	Причина выбора и условия эксплуатации
Низкоуглеродистые и конструкционные стали				
СтЗсп, Ст20	1.0402, A36 (частично)	Каркасы, опорные конструкции, лестницы, площадки, наружные обшивки (кожухи) аппаратов.	Прочность, свариваемость, низкая стоимость.	Не контактируют с агрессивной средой. Работают при умеренных температурах.
09Г2С	1.0425 (частично)	Корпуса аппаратов, работающих под давлением, ответственные элементы конструкций в зоне умеренных температур.	Повышенная прочность, хорошая свариваемость, стойкость к хрупкому разрушению.	Применяется для частей оборудования, не подверженных прямому контакту с горячим агрессивным потоком.
Жаропрочные стали перлитного и мартенситного классов				
12ХМ, 12МХ	13CrMo4-5, A387 Gr.2	Основной материал для корпусов и внутренних устройств колонн окисления, реакторов, сепараторов.	Жаропрочность, стойкость к водородной и сероводородной коррозии при $t=250-450^{\circ}\text{C}$, сопротивление ползучести.	Идеально подходят для работы в зоне прямого контакта с гудроном и продуктами окисления при рабочих температурах процесса ($280-320^{\circ}\text{C}$).
15Х5М, 15Х5	1.7362, A335 P5	Фланцы, штуцера, трубные решетки, змеевики печей, патрубки в зоне высоких температур.	Более высокая жаростойкость (стойкость к окалинообразованию) и жаропрочность, чем у 12ХМ.	Применяются для деталей, работающих при температурах до 600°C (например, в печах и на выходе из них).
12Х1МФ	13CrMoV9-10	Элементы, работающие под высоким давлением при повышенных температурах (трубы пароперегревателей печей).	Высокая жаропрочность и длительная прочность.	Для наиболее нагруженных узлов в условиях высоких температур и давлений.

Коррозионно-стойкие аустенитные стали

12X18H10T, 08X18H10T	1.4541, AISI 321	Барботеры (распылители воздуха), тарелки в верхней части колонны, внутренние устройства в зоне конденсации агрессивных паров, теплообменники.	Коррозионная стойкость в широком диапазоне сред, устойчивость к межкристаллитной коррозии, хорошая технологичность.	В зонах, где конденсируются пары воды с растворенными сернистыми и кислородсодержащими соединениями (пиковая коррозия).
10X17H13M2T, 08X17H15M3T	1.4571, AISI 316Ti	Оборудование узлов очистки отходящих газов (скрубберы), где возможны хлорид-ионы и кислотные среды.	Стойкость в агрессивных средах, включая серную кислоту и растворы хлоридов.	Для самых агрессивных условий, связанных с очисткой продуктов окисления.
06ХН28МДТ (AISI 904L)	1.4539, AISI 904L	Критически важные элементы в системах с конденсатом, содержащим серную и нефтяные кислоты (при глубокой переработке тяжелого сырья).	Исключительная стойкость к питтинговой и щелевой коррозии в кислотных средах.	Применяется для особо сложных условий, когда стандартные аустенитные стали не обеспечивают стойкости.
Композитные материалы и покрытия				
Биметалл (плакировка)	—	Днища и корпуса аппаратов в зоне переменной температуры и конденсации.	Сочетание прочности углеродистой основы и коррозионной стойкости плакирующего слоя (например, из стали 06ХН28МДТ).	Экономичное решение для защиты от коррозии в наиболее уязвимых местах.
Алюминиевое покрытие (алитирование)	—	Наружные поверхности аппаратов и трубопроводов, работающих при температуре 300-700°С.	Жаростойкость (стойкость к газовой коррозии и окислению).	Защита от высокотемпературной окислительной коррозии внешних стенок печей и дымоходов.

Ключевые тренды рынка битумов в России

В целом на этом этапе рынок битумов демонстрирует несколько устойчивых тенденций развития:

Расширение экспорта в страны Азии и СНГ стало одним из главных векторов роста. Российский битум востребован за рубежом благодаря конкурентной цене и широкому ассортименту продукции.

Применение технологий глубокой переработки нефти позволяет не только улучшать качество битумов, но и расширять линейку их производных.

Внедрение новых продуктов в сегменте модифицированных битумов открывает рынку новые возможности, особенно в строительстве дорог и инфраструктуры.

Модернизация производственных мощностей и внедрение цифровых решений на заводах — важный шаг к технологической независимости и соответствию международным стандартам.

Наблюдается рост конкуренции с альтернативными дорожными материалами, в первую очередь с цементобетоном, что подталкивает производителей к совершенствованию качества и снижению себестоимости.



Некоторые направления развития оборудования и технологий производства битумов:

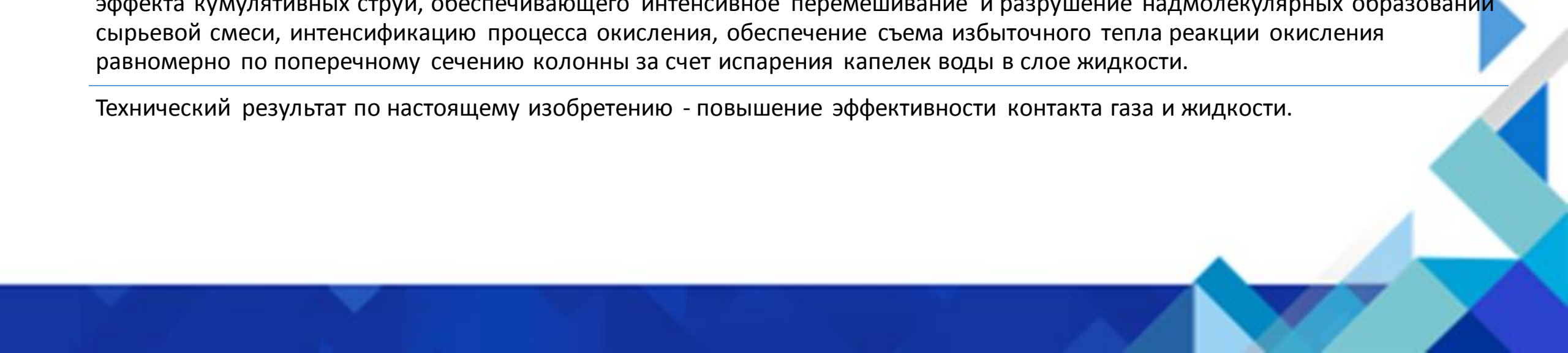
- Модернизация производственных мощностей и внедрение цифровых решений на заводах — важный шаг к технологической независимости и соответствию международным стандартам.
- Рост производства модифицированных битумов с улучшенными характеристиками (долговечность, пластичность, устойчивость к перепадам температур).
- Импортозамещение — переход на отечественные добавки и модификаторы. \
- Экологическая трансформация производства — например, использование вторично переработанных материалов, таких как автомобильные масла и пластиковая упаковка, в производстве модифицированных битумов.
- Расширение ассортимента сырьевых компонентов для получения битумов, в том числе за счёт вовлечения в переработку специальных тяжёлых нефтей.

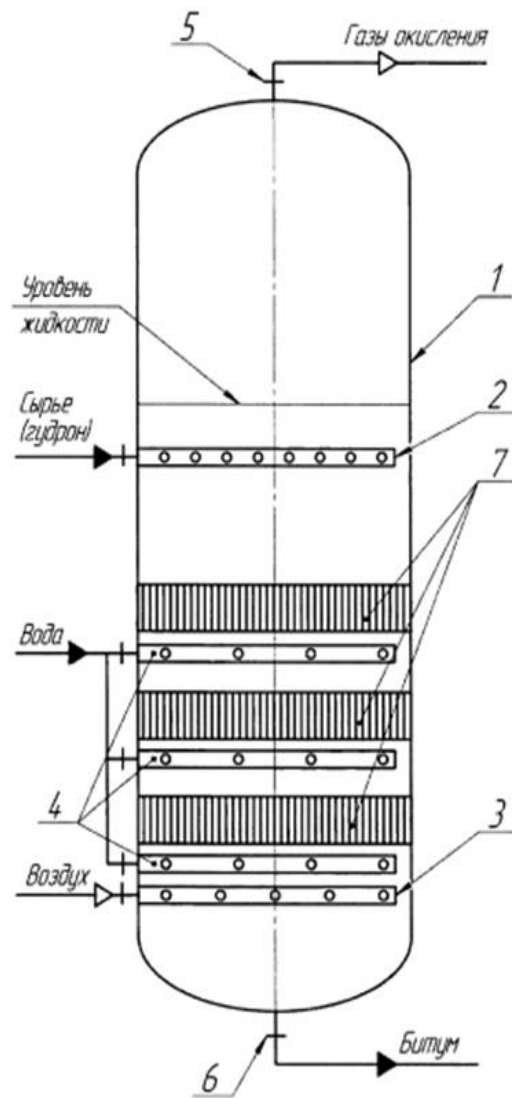
Патент RU 2 785 511 C2

Предлагаемое изобретение относится к области нефтепереработки, в частности к получению нефтебитума путем окисления гудрона и/или композиций с нефтяными добавками кислородом воздуха при повышенных температурах в окислительных колонных аппаратах.

Задача настоящего изобретения заключается в создании способа и устройства, обеспечивающих эффективную поддержку оптимального теплового режима окислительной колонны получения битума из гудрона, по высоте и поперечному сечению, повышение эффективности массо- и теплообмена, интенсификацию массообменных процессов и процессов окисления, максимальную противоточность процесса окисления сырья (гудрона) и окислителя (воздуха), за счет подачи воды создание эффекта кумулятивных струй, обеспечивающего интенсивное перемешивание и разрушение надмолекулярных образований сырьевой смеси, интенсификацию процесса окисления, обеспечение съема избыточного тепла реакции окисления равномерно по поперечному сечению колонны за счет испарения капелек воды в слое жидкости.

Технический результат по настоящему изобретению - повышение эффективности контакта газа и жидкости.



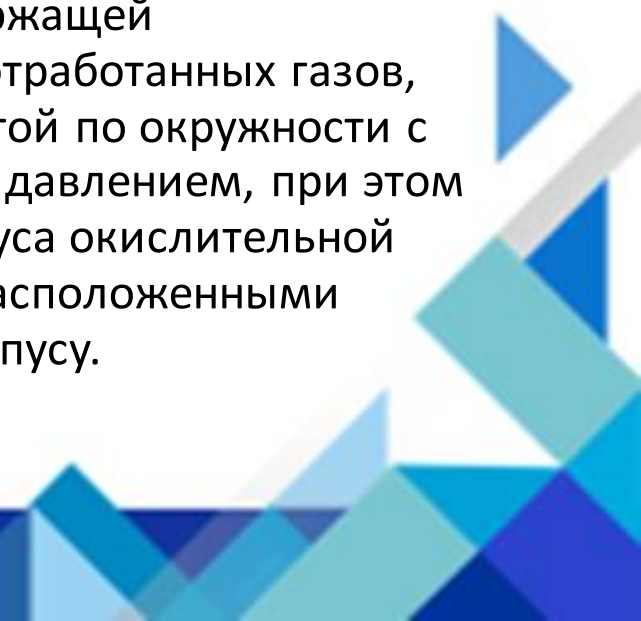


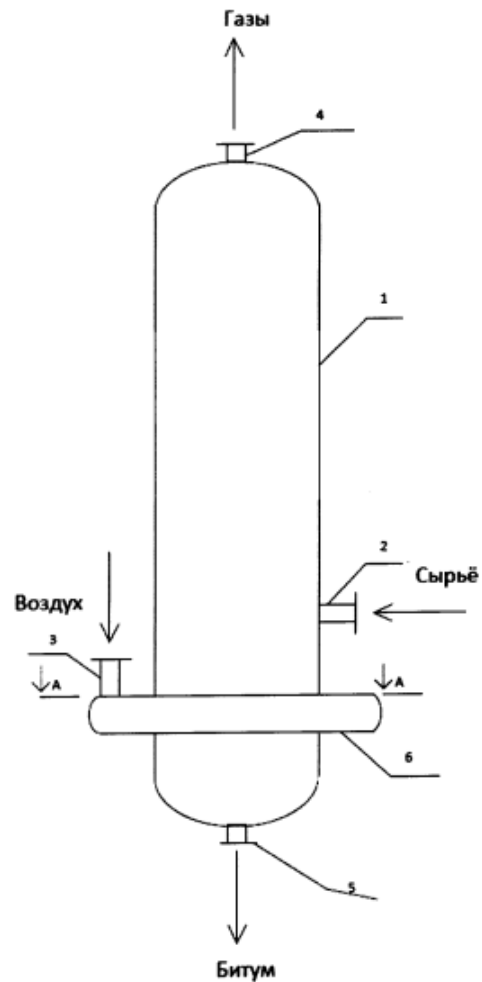
- Окислительная колонна состоит из корпуса 1, в котором размещаются распределитель ввода сырья 2, распределитель ввода воздуха 3, распределители ввода воды 4, слои регулярной насадки 7. Окислительная колонна оснащена штуцером вывода газов окисления 5, штуцером вывода битума 6. Слои регулярной насадки 7 состоят из вертикально расположенных металлических сеток 8. Регулярная насадка 5 может быть выполнена как без секционирования металлических сеток 8, так и секционирована вертикальными сплошными полосами 9 на блоки 10 со стороной 300 - 500 мм. Металлические сетки 8 расположены вертикально с шагом 15-30 мм и высотой слоя регулярной насадки 200 - 700 мм.

Патент R U 191969 U 1

Полезная модель относится к нефтеперерабатывающей промышленности и может быть использована при получении окисленных нефтяных битумов, применяемых в различных отраслях промышленности: дорожной, строительной и т.д.

Техническим результатом установки является увеличение производительности. Поставленный технический результат достигается тем, что в окислительной установке, содержащей цилиндрический корпус с патрубками для подачи сырья, воздуха и выпуска отработанных газов, распределительное устройство, выполненное в виде замкнутой трубы, согнутой по окружности с отверстиями во внутренней части и наконечниками для выпуска воздуха под давлением, при этом замкнутая труба распределительного устройства расположена снаружи корпуса окислительной установки, отверстия распределительного устройства снабжены отводами, расположенными внутри корпуса, а наконечники установлены на отводах, тангенциально к корпусу.





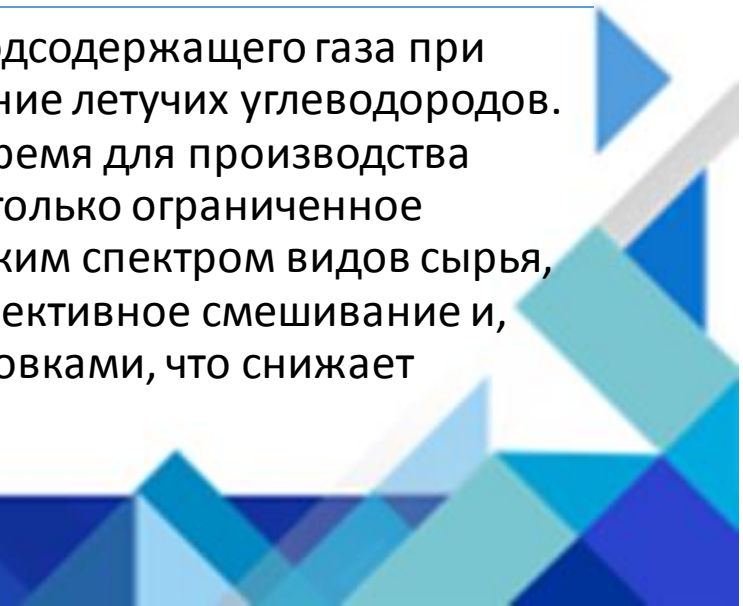
Окислительная установка состоит из цилиндрического корпуса 1 с патрубком для подачи сырья 2, патрубком для подачи воздуха 3, патрубком для выпуска отработанных газов 4, патрубком выхода битума 5 и распределительного устройства 6, выполненного в виде замкнутой трубы 7, согнутой по окружности с отверстиями 8 во внутренней части. Замкнутая труба 7 распределительного устройства 6 расположена снаружи корпуса 1 окислительной установки. Отверстия 8 распределительного устройства 6 снабжены отводами 9, расположенными внутри корпуса 1. На отводах 9 тангенциально к корпусу 1 установлены наконечники 10 для выпуска воздуха под давлением. Наконечники 10 установлены однонаправлено (выпускают воздух в одном направлении).

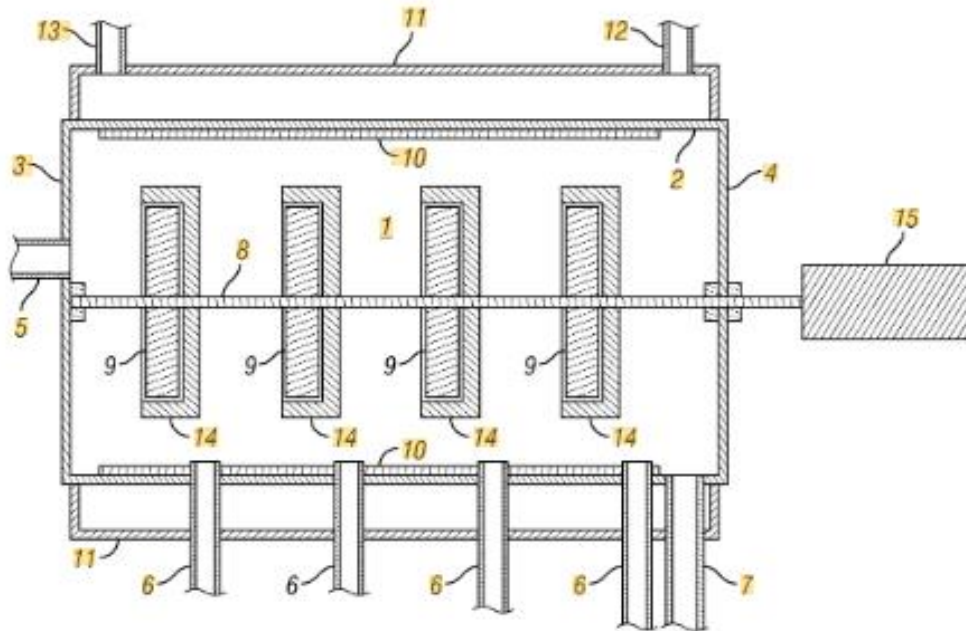
Окислительная установка работает следующим образом: В окислительную установку через патрубок 2 подается сырьё. Туда же через патрубок 3 с помощью распределительного устройства 6 из наконечников 10 тангенциально к корпусу 1 под давлением подается воздух. За счет тангенциальной подачи пузырьки воздуха закручивают поток сырья. По мере движения вверх смесь сырья с воздухом утяжеляется вследствие процесса окисления, и полученный битум по стенкам стекает вниз окислительной установки, откуда выводится с помощью патрубка 5.

Патент US20170101583A1 (США)

Настоящее изобретение относится к многоцелевому реактору и способу получения модифицированного битума, такого как аэрированный битум (в том числе каталитически аэрированный битум), полимермодифицированный битум или битум с улучшенными характеристиками.

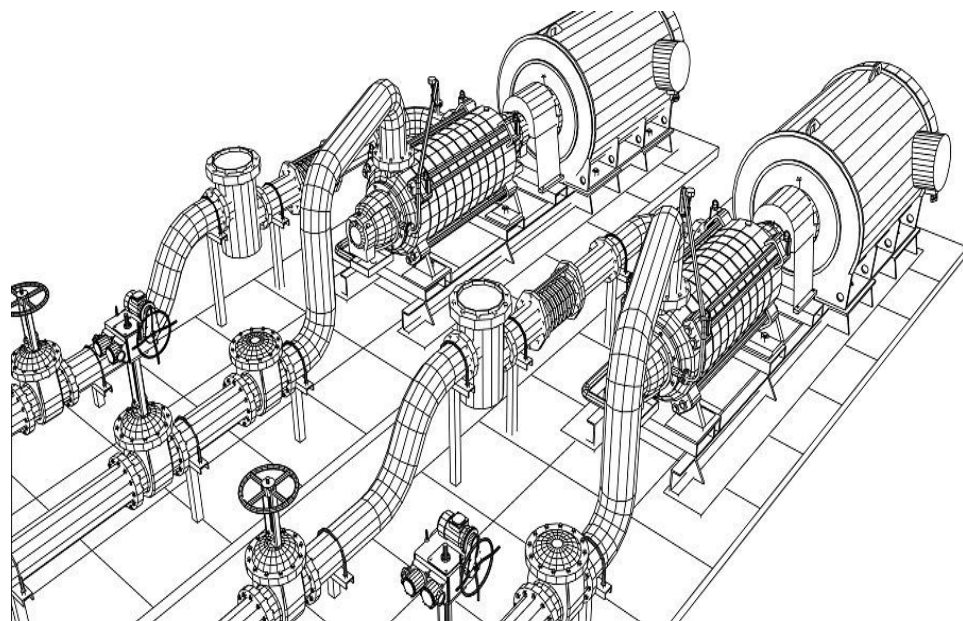
Изобретенный реактор обеспечивает хорошее смешивание битума и кислородсодержащего газа при приемлемом времени пребывания в реакторе и сводит к минимуму накопление летучих углеводородов. Реактор также может упростить процесс производства битума. В настоящее время для производства битума, соответствующего заданным характеристикам, можно использовать только ограниченное количество видов сырья. Изобретенный реактор можно использовать с широким спектром видов сырья, что повышает его универсальность. Изобретенный реактор обеспечивает эффективное смешивание и, как правило, имеет меньшие размеры по сравнению с традиционными установками, что снижает затраты.





- Реактор 1 оснащен горизонтальным корпусом, состоящим из цилиндрической стенка 2 и боковые стенки 3 и 4. Боковая стенка 3 был предоставлен впускное отверстие для битума 5 через которые битум поступает в корпус. цилиндрическая стенка 2 предоставлено входные отверстия 6 для подачи кислородсодержащего газа, например воздуха. На рисунке четыре входные отверстия 6 вариантов, но опытный специалист поймет, что количество отверстий может быть разным. цилиндрическая стенка 2 дополнительно снабжен выход битумного продукта 7. Выход битумного продукта 7 расположен близко к боковая стенка 4 чтобы избежать образования пустот в реактор 1. В осевом направлении реактор 1 оснащен смесителем с высоким усилием сдвига, который состоит из вращающийся вал 8; ряд роторов, предпочтительно крыльчаток, 9; и статоры 14.
- В данном варианте исполнения каждая серия роторов состоит из двух роторов; предпочтительно, чтобы каждая серия рабочих колес состояла из двух рабочих колес. Вал может приводиться в движение двигателем, например электродвигателем, предпочтительно одним привод с регулируемой скоростью вращения 15. Чтобы избежать образования вихрей в реакторе, горизонтальный корпус был оснащен перегородки 10 бежит вдоль цилиндрическая стенка 2, перпендикулярно боковые стенки 3 и 4. Для контроля температуры в корпусе цилиндрическая стенка 2 был окружен куртка 11 через который может циркулировать жидкость, например нагретое масло, подаваемое через входное отверстие для подачи 12 и выведены через разряд 13.

На Омском НПЗ «Газпром нефти» в рамках программы комплексной модернизации завершена реконструкция установки по производству битума 19/3



Преимущества модернизированной битумной установки:

- расширенная номенклатура вяжущих материалов,
- повышенная энергоэффективность установки,
- рост интервала между планово-предупредительным ремонтом (ППР) с 2 до 4 лет,
- снижение воздействия производства на окружающую среду,
- возможность быстрой адаптации режимов работы установки под производство разных марок битумов,
- увеличение оперативности выполнения заказов и отгрузки потребителям готовой продукции.

Введение в технологическую цепочку дополнительного блока компаундирования для смешения компонентов позволило выпускать 14 марок битумов, соответствующих новым стандартам: ГОСТ 33133-2014 и СТО 2.1-2011.

Технологический расчет

Материальный баланс колонны окисления

Подбирают исходные данные, необходимые для расчета:

- производительность колонны по сырью, GF , т/год;
- марку получаемого битума, его температуру размягчения, $t_{разм.}$, $^{\circ}C$;
- качество сырья: температуру размягчения, $t_{разм.}$, $^{\circ}C$, плотность ρ_{420} , $кг/м^3$;
- условия процесса: удельный расход воздуха ($g_{возд.}$) на сырье, $м^3/т$; температуру (t), $^{\circ}C$; 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:

- $G_f = GF \cdot 103 / (n \cdot 24)$, $кг/ч$. (2.2)

- Выход готового продукта:

- $G_b = \gamma \cdot G_f / 100$, $кг/ч$. (2.3)

- Значение « γ » берется в зависимости от температуры размягчения готового продукта

Общий расход воздуха:

- $G_{возд.} = g_{возд.} \cdot G_f \cdot \rho_{возд.} / 1000$, $кг/ч$, (2.4) где $g_{возд.}$ – удельный расход воздуха, $м^3/т$ сырья; $\rho_{возд.}$ – плотность воздуха, $кг/м^3$.

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 $GN_2 = 0,77 \cdot G_{\text{возд.}}, \text{ кг/ч.}$ (2.5)

Количество подаваемого на окисление кислорода: $Go_2 = 0,23 \cdot G_{\text{возд.}}, \text{ кг/ч.}$

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.

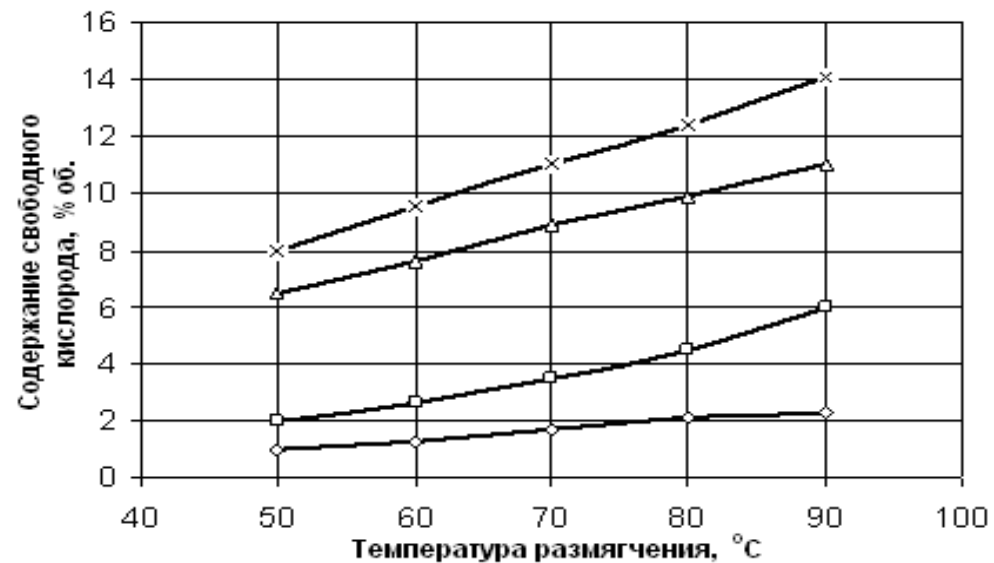


Рис. 2.1. Содержание свободного кислорода в газах окисления, отходящих из аппарата. 1 — окисление в трубчатом реакторе при 270 °C; 2 — окисление в колонне при 270 °C; 3 — окисление в кубе при 270 °C; 4 — окисление в кубе при 250 °C

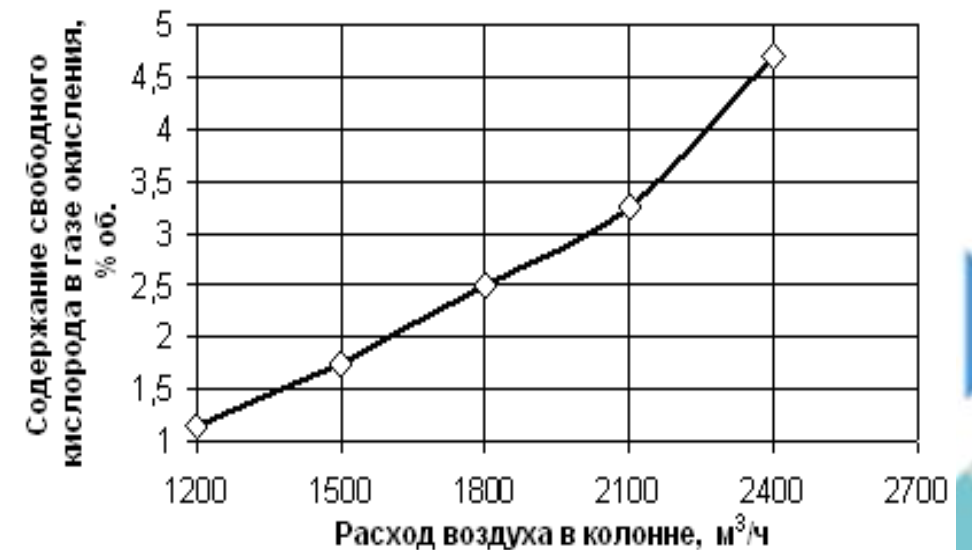


Рис. 2.2. Зависимость содержания свободного кислорода в газах окисления от расхода воздуха в окислительной колонне при получении дорожных битумов.

Количество остаточного кислорода в газах окисления:

$$\sigma'_{O_2} = \frac{a \cdot \sigma_{\text{всзд}}}{100}, \text{ кг/ч} \quad (2.7)$$

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

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:

$$G''_{O_2} = G_{O_2} - G'_{O_2}, \text{ кг/ч.} \quad (2.8)$$

Количество образующегося CO_2 :

$$G_{CO_2} = \frac{0,3 \cdot G''_{O_2} \cdot M_{CO_2}}{M_{O_2}}, \text{ кг/ч} \quad (2.9)$$

Количество образующейся воды:

$$G_{H_2O} = \frac{0,65 \cdot G''_{O_2} \cdot M_{H_2O}}{M_{1/2O_2}}, \text{ кг/ч,} \quad (2.10)$$

где M_{CO_2} , M_{O_2} , M_{H_2O} – молекулярные массы соответственно CO_2 , O_2 и H_2O .

Количество гудрона, пошедшее на образование CO_2 и H_2O :

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

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

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 $1 \div 2 \%$ мас., что составит:

$$G_{\text{у.г.}} = K_1 \cdot G_f / 100, \text{ кг/ч. } (2.12)$$

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

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

- 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 рис. 2.3, зная температуру размягчения получаемого битума и температуру процесса окисления.

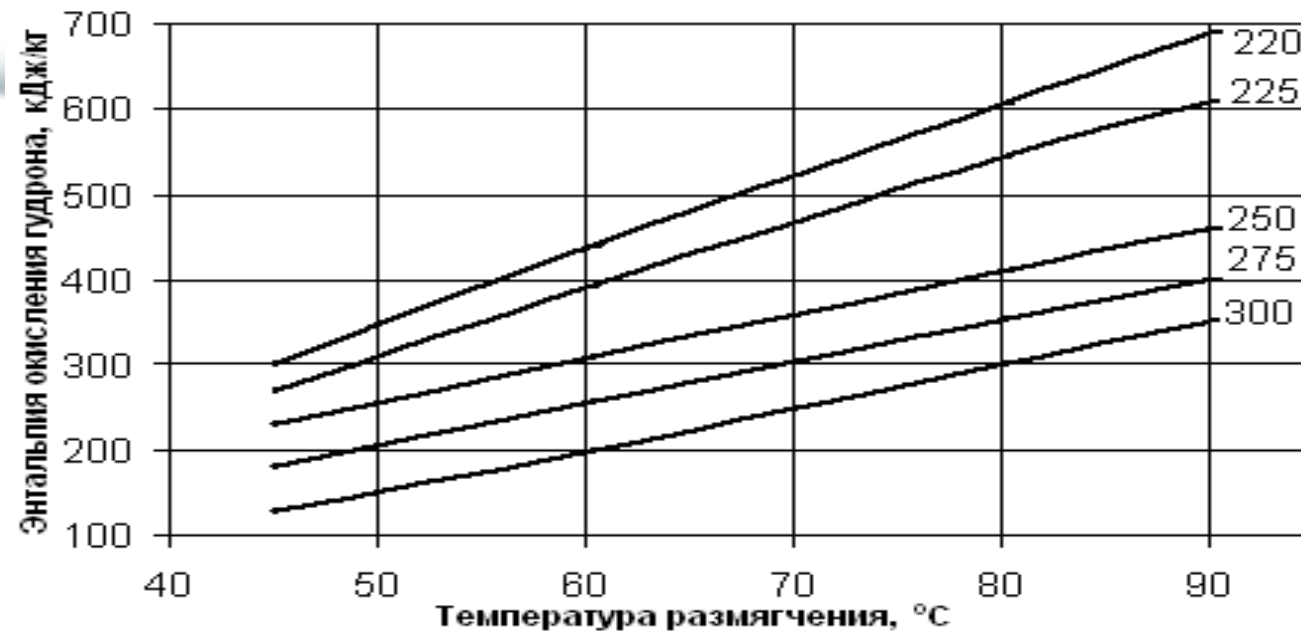


Рис. 2.3. Зависимость теплового эффекта окисления гудрона от достигаемой температуры размягчения битума при различной температуре окисления гудрона: 220, 225, 250, 275, 300°C.

3. Тепло с воздухом на окисление:

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

Температура воздуха, идущего на окисление – $t_{\text{возд}}$, °C.

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

Всего приход тепла: ¹

$$Q_{\text{приход}} = Q_{\text{с}} + Q_{\text{р}} + Q_{\text{возд}}, \text{ кДж/ч.}$$

Расход тепла:

1. Тепло с битумом:

$$Q_6 = G_6 \cdot t \cdot c, \text{ кДж/ч,} \quad (2.17a)$$

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

2. Тепло, уходящее с газами окисления и с отгоном:

:

$$Q_{г,о} = \sum G_i \cdot c_i \cdot t, \quad (2.18)$$

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:

$$Q_{г,о} = \sum G_i \cdot I_i, \quad (2.19)$$

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 табл. 2.5.

Таблица 2.5. Коэффициенты для расчета энтальпии составляющих газов окисления

Вещество	A	b · 10⁴
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:

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

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:

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

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

Всего расход тепла составляет¹:

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

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

$$Q_{прих.} = Q_{рас.};$$

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

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

1. Циркуляционным орошением. Количество циркуляционного орошения вычисляется по формуле:

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

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_v) через распылитель на верх окислительной колонны. Зная значения энтальпий подаваемой воды (I_v) и полученного водяного пара ($I_{\text{вп}}$) в окислительной колонне, можно рассчитать расход воды для охлаждения:

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

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.

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:

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

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

Полезная высота слоя окисления (м):

$$h_1 = V_p / S. \quad (2.31)$$

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

Высота газового пространства (м):

$$h_2 = D / 2. \quad (2.32)$$

Общая высота колонны (м):

$$H = h_1 + h_2. \quad (2.33)$$

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.

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

В условиях процесса скорость подачи воздуха составляет:

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

Линейная скорость воздуха (м/с):

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

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.



Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования

АСТРАХАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ



Федеральное агентство
по рыболовству



Министерство
сельского хозяйства
Российской Федерации

Спасибо за внимание!