

**МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН**

ТАШКЕНТСКИЙ ХИМИКО – ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

На правах рукописи

УДК: 665.5

КАМАЛОВА ДИЛФУЗА НИГМАТОВНА

**ИССЛЕДОВАНИЕ ОСНОВНЫХ ПАРАМЕТРОВ ОБОРУДОВАНИЯ
ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ДОРОЖНЫХ ПОКРЫТИЙ НА
ТАШКЕНТСКОМ АСФАЛЬТО – БИТУМНОМ ЗАВОДЕ**

ДИССЕРТАЦИОННАЯ

работа на соискание ученой степени магистра по специальности
по специальности 5А 321303 Процессы и аппараты переработки нефти и газа

Научный руководитель:
к.х.н., доц. Тешабаева Э.У.

ТАШКЕНТ – 2014

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА I. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	8
1. Классификация битумов.....	8
2. Битумы в дорожном строительстве.....	15
Выводы по первой главе	16
ГЛАВА II. МЕТОДЫ И ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	18
II.1. Методы исследования	18
1. Пенетрация.....	25
2. Температура размягчения.....	26
3. Индекс пенетрации.....	26
4. Температура хрупкости	28
5. Температура стеклования	30
6. Растяжимость	31
7. Вязкость	37
8. Реологические свойства	32
9. Адгезия	37
10. Поверхностное натяжение	39
11. Плотность	42
12. Объекты исследования	45
Выводы по второй главе	45
ГЛАВА III. ПРОМЫШЛЕННЫЕ УСТАНОВКИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ БИТУМОВ	46
1. Основные способы получения битумов	46
2. Битумные установки периодического действия	51
3. Битумная установка с периодически работающими кубами – окислителями	52
4. Непрерывно действующая битумная установка без циркуляции продукта	55
5. Непрерывно действующая битумная установка с циркуляцией	58

продукта	
6. Расчет размеров окислительной колонны	60
Выводы по третьей главе	62
ГЛАВА IV. ДОРОЖНЫЕ БИТУМЫ ИЗ ТЯЖЕЛЫХ НЕФТЕЙ	
ЮЖНОГО УЗБЕКИСТАНА (ДЖАРКУРГАНСКИХ).....	63
1. Межмолекулярные взаимодействия в системе «битум +	65
минералы» и повышение ее стабильности	
Выводы по четвертой главе	68
ЗАКЛЮЧЕНИЕ (ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ)	70
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	72
ПРИЛОЖЕНИЕ.....	77

ВВЕДЕНИЕ

Президент Республики Узбекистан И.А.Каримов неоднократно в своих докладах, делает ударение на то, что мы должны думать о посткризисном периоде нашего развития, выработке глубоко продуманной долгосрочной Программы целевых проектов по модернизации и техническому обновлению базовых отраслей нашей экономики, внедрению современных инновационных технологий, призванных дать мощный толчок по выходу Узбекистана на новые рубежи, обеспечивающие конкурентоспособность нашей страны на мировом рынке.

Приоритетной задачей настоящего времени является внедрение новых безотходных промышленных технологий, производящих продукты, основанных на местном сырье, как для внутреннего потребительского рынка Узбекистана, так и для внешнего.

Экономика Узбекистана развивается высокими темпами. В республике уделяется большое внимание реформированию производства и экономику в целом.

19 января состоялось заседание Кабинета Министров Республики Узбекистан, посвященное итогам социально-экономического развития республики в 2011 году и важнейшим приоритетам устойчивого развития экономики в 2012 году.

На заседании с докладом выступил Президент Республики Узбекистан Ислам Каримов.

В выступлении главы государства было отмечено, что в результате последовательной реализации общепризнанной в мире собственной «узбекской модели» развития и приоритетных направлений принятой Концепции дальнейшего углубления демократических реформ и формирования гражданского общества в стране, несмотря на продолжающиеся кризисные явления в мировой экономике, обеспечены устойчивость высоких темпов роста и макроэкономическая

сбалансированность экономики страны.

Особо подчеркивалось, что эффективность реформ и принимаемых в республике антикризисных мер высоко оцениваются авторитетными международными финансовыми и экономическими институтами, в числе которых Международный валютный фонд, Всемирный банк, Азиатский банк развития. Так, например, в заявлении миссии Международного валютного фонда, посетившей нашу страну в ноябре 2011 года, отмечено, что Узбекистан добился динамичного роста и хорошо справляется с глобальным финансовым кризисом, а также дан позитивный прогноз о сохранении высоких темпов экономического роста в среднесрочной перспективе.

По итогам 2011 года прирост валового внутреннего продукта страны составил 8,3 процента, объемов производства промышленной продукции - 6,3 процента, сельского хозяйства - 6,6 процента, платных услуг населения - 16,1 процента. Государственный бюджет исполнен с профицитом в размере 0,4 процента к ВВП. Уровень инфляции не превысил установленный прогнозный показатель.

Целенаправленная работа по реализации в полной мере конкурентных преимуществ отечественных предприятий-экспортеров, диверсификации структуры экспорта и активному освоению новых внешних рынков сбыта обеспечила в 2011 году прирост объемов экспорта на 15,4 процента, значительный размер положительного сальдо внешнеторгового баланса и рост золотовалютных резервов страны.

Продолжение реализации комплексных мер по дальнейшему углублению реформирования финансово-банковской системы и повышению ее финансовой устойчивости обеспечивает сохранение высокого уровня достаточности капитала банковской системы республики и расширение масштабов кредитования. В отчетном году активы банков возросли на 32,4 процента. Прогноз стабильного и позитивного развития коммерческих банков Узбекистана также подтверждается ведущими международными рейтинговыми агентствами.

Осуществление активной инвестиционной политики и реализация приоритетных инвестиционных проектов по модернизации, техническому и технологическому перевооружению важнейших отраслей экономики, развитию транспортных и инфраструктурных коммуникаций позволили увеличить объем освоенных капитальных вложений на 11,2 процента. Введены 1 006 новых производственных мощностей, завершена реализация 144 крупных инвестиционных проектов.

Продолжалось осуществление системной работы по комплексному строительству новых жилых массивов и созданию современной инфраструктуры в сельской местности. В 156 сельских районах за счет льготных кредитов АКБ «Кишлок курилиш банк» в 2011 году осуществлено строительство 7,4 тысячи жилых домов по типовым проектам.

Проведенная в рамках Государственной программы «Год малого бизнеса и частного предпринимательства» широкомасштабная работа по формированию максимально благоприятной деловой среды для развития малого бизнеса и частного предпринимательства способствовала увеличению доли малого бизнеса в валовом внутреннем продукте страны по итогам 2011 года до 54 процентов против 52,5 процента в 2010 году.

Принятые меры по безусловному выполнению параметров Программы создания рабочих мест и повышения занятости населения в 2011 году обеспечили создание около 1 миллиона рабочих мест, из них более 68 процентов приходится на сельскую местность.

В своем докладе Президент страны детально и всесторонне проанализировал имеющиеся нерешенные проблемы и подробно остановился на программных задачах по выполнению важнейших приоритетов и направлений социально-экономического развития страны на 2012 год.

Перед руководителями министерств, ведомств, хозяйственных объединений и органов исполнительной власти на местах поставлены задачи по выработке и осуществлению комплекса мер, обеспечивающих сохранение высоких и устойчивых темпов роста экономики, дальнейшее укрепление

макроэкономической стабильности, а также повышение конкурентоспособности экономики страны за счет последовательного реформирования, углубления структурных преобразований и диверсификации экономики, опережающего развития новых высокотехнологичных производств, ускорения процесса модернизации и технологического обновления действующих производств. Определены конкретные меры по обеспечению опережающего развития транспортной и инженерно-коммуникационной инфраструктуры, коренного обустройства села и развития сельского жилищного строительства, эффективного решения вопросов создания новых рабочих мест и на этой основе повышения занятости и благосостояния населения.

Особое внимание обращено на необходимость реализации программных мер по достижению намеченных на текущий год целей, определенных в связи с объявлением его Годом семьи, включая повышение значения семьи в дальнейшем развитии духовных основ общества, усиление внимания и заботы со стороны государства и общества в решении проблем повышения материального благосостояния каждой семьи.

По вопросам повестки дня выступили руководители министерств, ведомств, организаций и территорий республики. По итогам обсуждения поставленных вопросов на заседании правительства республики принято решение, в котором определены практические меры по обеспечению реализации важнейших приоритетов программы социально-экономического развития страны на 2012 год. [1-3]

ГЛАВА I. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1. Классификация битумов

Битум был первым продуктом из нефти, которым пользовался человек: уже за 3800 лет до нашей эры его применяли как строительный материал. Природные битумы и асфальты, добываемые в районах нефтяных месторождений, использовали в качестве связующих, антисептических, противокоррозионных и водонепроницаемых материалов, для строительства зданий и башен, водопроводных и водосточных каналов, туннелей, зерно- и водохранилищ, дорог, в судостроении. Битумами покрывали хранилища для зерна, скрепляли плиты стен и полов в храмах, их применяли в медицине и для мумификации трупов. Консервирующее свойство битумов обусловлено их высокой водо- и воздухонепроницаемостью. С развитием нефтяной промышленности возросла переработка асфальтосмолистых нефтей, увеличилось производство и улучшилось качество битумов, которые вытеснили природный асфальт, но добыча последнего продолжается до сих пор.

В настоящее время битум [4] широко применяют в строительстве, промышленности, сельском хозяйстве и реактивной технике, а также для защиты от радиоактивных излучений. Ведущей областью применения битумов является строительство и ремонт дорог, жилых домов, промышленных предприятий и аэродромов [5,6].

Потребление битумов во всех странах мира непрерывно возрастает. Ведущее место занимает США, где потребление битумов почти в два раза больше, чем в европейских странах [7]. Такое потребление битумов в США и западноевропейских странах объясняется разветвленностью сети дорог и большой нагрузкой автотранспорта. Например, на 1 млн. населения протяженность дорог в США и Канаде составляет около 23 тыс. км, что в 3,5 раза больше чем в ФРГ. Производство битумов на душу населения в нашей стране меньше, чем в Японии и Франции в 1,3–1,5 раза. Бельгии, Швейцарии, Норвегии и Голландии в 1,6–1,7 раза, ФРГ и Австрии в 2,

Канаде в 5,5 раза и США в 3,9 раза. Доля дорожных покрытий с применением битума в прошлом составляло 93–95% всех усовершенствованных покрытий и лишь 3+5% падало на покрытия с применением цементабетона.

Производство нефтяных битумов в СНГ достигло значительного развития: к настоящему времени по сравнению с 1938 г. оно увеличилось примерно в 30 раз. Однако, несмотря на бурный рост производства потребность в битумах удовлетворяется только на 80%, а по дорожным битумам на 63% [8,9].

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

Под термином «битум» понимают жидкие, полутвердые или твердые соединения углерода и водорода с небольшим количеством кислород-, серо-, азотсодержащих веществ и металлов и значительным содержанием асфальтено-смолистых веществ [9], хорошо растворимых в сероуглероде, хлороформе и других органических растворителях. Битумы могут быть природного происхождения или получены при переработке нефти, торфа, углей и сланцев [10].

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

Битумы представляют собой сложную смесь высокомолекулярных углеводородов нефти и их гетеропроизводных, содержащих кислород, серу, азот и металлы (ванадий, железо, никель, натрий и др.) [11,12]. Элементный

состав битумов примерно следующий [% (масс.)]: углерода 80–85, водорода 8,0–11,5, кислорода 0,2–4,0, серы 0,5–7,0, азота 0,2–0,5. В битумах из нефтей Кавказских месторождений содержание кислорода сравнительно высоко, а содержание азота незначительно [13].

Таблица 1

Ассортимент товарных битумов

Группа	Подгруппа	Марка	Стандарт
Битумы нефтяные вязкие	Дорожные	БНД–200/300, БНД–130/200, БНД–90/130, БНД–60/90, БНД–40/60, БН–200/300, БН–130/200, БН–90/130, БН–60/90	ГОСТ 22245–76
Битумы нефтяные жидкие	Дорожные	БГ–25/40, БГ–40/70, БГ–70/130, СГ–40/70, СГ–70/130, СГ–130/200, МГ–25/40, МГ–40/70, МГ–70/130, МГ–130/200,	ГОСТ 11955–74
Каменноугольные дегти	Дорожные Дорожные и специальные	Д–1, Д–2, Д–3, Д–4, Д–5, Д–6 Для дорожных работ и образки фундаментов и древесины марок ДН–7, ДН–8	ГОСТ 4641–74 ТУ 6–16–1163–67
Битумы сланцевые вязкие	Дорожные и кровельные Дорожные и окрасочно–изоляционные	БС–0, БС–1, БС–2, БС–3, БС–4, БС–5, БС–6 БС–I, БС–II, БС–III	ТУ 6–08–304–74 ТУ 38 10941–75
Битумы сланцевые жидкие	Дорожные и кровельные	С–1, С–2, С–3, С–4, С–5, С–6	ТУ 6–08–304–74

Содержание серы и битумах, полученных из нефтей различных месторождений, колеблется в широких пределах, например из бакинских

нефтей– 0,8%, из туймазинской нефти –3,0%, из ромашкинской нефти– 3,5% [14].

Для определения компонентного состава битумов разработано большое число методов [15–17]. Общепринятым методом определения соединений различных классов и групп является разделение веществ по их избирательному отношению к растворителям и адсорбентам. Применяя разные методы разделения битумов и растворители, получают различные результаты по числу групп, их содержанию и структуре. Так, доля асфальтенов, осажденных при помощи петролейного эфира, меньше, чем при использовании н-гептана. По методу Маркуссона битумы разделяют на масла, смолы, асфальтены, асфальтогеновые кислоты и их ангидриды. Часто пользуются делением битума на асфальтены и мальтены, представляющие собой сумму масел и смол. Исследования свойств мальтенов, полученных в результате осаждения асфальтенов из гудронов смесей татарских (I) и западносибирских нефтей (II), и битумов, полученных из этих гудронов, приведены в табл. 2.

Масла снижают твердость и температуру размягчения битумов, увеличивают их текучесть и испаряемость. Молекулярная масса масел колеблется в диапазоне 240–800 (обычно 360–500), атомное отношение C:H, характеризующее степень ароматичности, обычно равно 0,55–0,66* [18].

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

Таблица 2

Характеристика асфальтенов и мальтенов гудрона и битумов, полученных
окислением гудронов

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

Характеристика масляных соединений, входящих в состав битумов, следующая[19] парафиновые соединения нормального и изостроения с числом атомов углерода 26 и более имеют плотность 790–820 кг/м³, коэффициент преломления 1,44–1,47, молекулярную массу 240–600, температуру кипения 350–520°С и плавления 56–90°С. Нафтенковые

углеводороды содержат от 20 до 35 атомов углерода; плотность их 820–870 кг/м³, коэффициент преломления 1,47–1,49, молекулярная масса 450–650. У ароматических соединений при переходе от моно– к полициклическим боковые алифатические цепи укорачиваются. Моноциклические ароматические соединения, выделенные из битумов, имеют коэффициент преломления 1,49–1,53 и молекулярную массу 450–620, бициклические 1,535–1,590 и 430–600, а полициклические–коэффициент преломления > 1,59 и молекулярную массу 420–670 соответственно.

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

Смолы при обычной температуре– это твердые вещества красновато–бурого цвета, их плотность 990–1080 кг/м³. Они являются носителями твердости, пластичности и растяжимости битумов. Смолы относятся к высокомолекулярным органическим соединениям циклической и гетероциклической структуры высокой степени конденсации, связанным между собой алифатическими цепями. В их состав входят, кроме углерода и водорода, кислород, сера, азот и другие элементы, включая металлы; молекулярная масса смол находится в пределах 300–2500.

Смолы являются промежуточными веществами между маслами и асфальтенами. Переход от смол к асфальтенам сопровождается дальнейшим повышением доли атомов углерода в ароматических структурах с

увеличением их конденсированности, что подтверждается понижением содержания водорода и возрастанием отношения С:Н. Число атомов углерода в соединениях, составляющих смолы, доходит до 80–100. По сравнению с асфальтенами число и длина боковых алифатических цепей в смолах больше. Атомное отношение С:Н обычно равно 0,6–0,8, температура размягчения составляет 35–90°С.

Для отделения смол от асфальтенов используют легкие насыщенные углеводороды C_5 – C_6 , в которых хорошо растворяются первые и не растворяются последние. Для отделения смол от масел применяют хроматографический метод.

Асфальтены являются продуктами уплотнения смол. Однако их нельзя рассматривать как чисто полимерные соединения, так как они образуются из сложных смесей исходных веществ, способных к разнообразным превращениям, включающим образование и высокомолекулярных и низкомолекулярных веществ. В свободном виде асфальтены представляют собой твердые неплавящиеся хрупкие вещества черного или бурого цвета. В отличие от других компонентов битумов они нерастворимы в насыщенных углеводородах нормального строения (C_5 – C_7), а также в смешанных полярных растворителях – спиртоэфирных смесях и низкокипящих спиртах, в нефтяных газах (метане, этане, пропане и др.), но легко растворимы в бензоле и его гомологах, сероуглероде, хлороформе и четыреххлористом углероде.

Асфальтогеновые кислоты и их ангидриды – вещества коричнево-серого цвета, густой смолистой консистенции. Асфальтогеновые кислоты легко растворяются в спирте или хлороформе и труднов бензине; плотность их более 1000 кг/м³. Содержатся в нефтяных битумах в небольших количествах. Асфальтогеновые кислоты и их ангидриды стабилизируют коллоидную структуру битума.

Карбены и карбоиды являются высокоуглеродистыми продуктами высокотемпературной переработки нефти и ее

остатков[20]. Карбены нерастворимы в четыреххлористом углероде, карбоиды – в сероуглероде. Состав битума зависит от природы нефти, состава исходного сырья (нефтяных остатков) и от технологии его производства. Он различен для битумов одинаковой температуры размягчения, полученных из разных нефтей. Так, битумы с температурой размягчения 49°С из остатков нефти содержат 48% (масс.) масел, 51% (масс.) смол и 1% (масс.) асфальтенов, тогда как битумы из остатков других нефтей содержат больше асфальтенов и меньше смол – 53, 32 и 15% соответственно.

2. Битумы в дорожном строительстве

Благодаря широким диапазонам различных свойств битумов (тепло- и морозостойкость, пластичность, адгезионно-когезионные свойства, погодостойкость, стойкость к агрессивным средам, высокие диэлектрические свойства и др.) и низкой стоимости их весьма широко используют в строительстве, промышленности и сельском хозяйстве[21]. Наибольшая потребность в битумах отмечается в период с июня по октябрь, когда усиленно ведутся строительство и ремонт дорожных и других покрытий (в период с декабря по март потребность в битумах более чем в три раза ниже по сравнению с летним периодом).

Значение битума в производстве дорожных покрытий первостепенно[22,23]. Такие покрытия обеспечивают прочность, безопасность и в 2–2,5 раза дешевле, чем бетонные. Более 70% выпускаемых битумов – дорожные, половина используется с разжижителями без подогрева. Применение битумов различных марок в бывшем СССР в зависимости от способа строительства дорожных покрытий приведено ниже:

Поверхностная обработка: БГ–35/40. БГ–40/70, БГ–70/130, СГ–25/40. СГ–40/20. СГ–70/130, СГ–130/200, МГ–70/130. МГ–130/200, БНД–130/200, БНД–200/300, БН–130/200, БН–200/300.

Пропитка: БНД–130/200, БНД–90/130, БН–130/200, БН–90/130.

Смешение в асфальтосмесителе: БГ–40/70, БГ-70/130, СГ–40/70, СГ–70/130, МГ–40/70, МГ–70/130, БНД–60/90, БНД–40/60, БН–60/90.

Машинное смешение на строящейся дороге: БГ–25/40, БГ–40/70, БГ–70/130, БГ–130/200, СГ–25/40, СГ–40/70, СГ–70/130, СГ–130/200, МГ–25/40, МГ–40/70, МГ–70/130.

Для обеспыливания дорог служат вяжущие материалы следующих марок: при сильнозапыленной поверхности– БГ–130/200, СГ–130/200, и МГ–130/200; при малозапыленной поверхности– БГ–40/70, СГ–70/130 и МГ–70/130.

Жидкие нефтяные дорожные битумы представляют собой остаточные продукты полутвердой и жидкой консистенции[24]. Подобные битумы получают также разжижением вязких битумов нефтью и нефтепродуктами. Высокосмолистые тяжелые нефти– это естественные жидкие битумы. Использование жидких битумов позволяет исключить высокотемпературные процессы, использовать различные способы обработки минеральных материалов и продлить сезон строительных работ. Из дорожного покрытия, включающего жидкие битумы, с течением времени под действием кислорода воздуха, солнечных лучей, адсорбции каменным материалом или грунтом и других факторов испаряются низкокипящие фракции и уплотняются высокомолекулярные соединения. Прочность и долговечность дорожных покрытий зависят не только от свойств битума, но также и от применяемых минеральных материалов и от технологии приготовления и укладки битумоминеральной смеси. Поэтому повышение требований к качеству нефтяных дорожных битумов должно сопровождаться улучшением технологии дорожного строительства.

Вывод по первой главе. На основе анализа литературных источников отечественных и зарубежных авторов, а также собственных экспериментальных данных освещены вопросы повышения эффективности использования местного нового нефтегазоконденсатного сырья, обеспечения дальнейшего углубления их переработки за счет интенсификации и реконструкции существующих мощностей, внедрения новых безотходных

технологий и улучшения качества выпускаемых нефтепродуктов, в частности битумов.

ГЛАВА II. МЕТОДЫ И ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

1. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Детальные исследования состава битумов включают определение группового состава, размера молекул узких фракций, отношения С:Н, числа ароматических и нафтеновых ядер, числа и длины боковых цепей[25]. Химический состав битумов значительно меньше изучен, чем их физические, реологические и коллоидные свойства. Однако за последнее время благодаря применению новых методов и приборов в его изучении достигнут прогресс. К новым методам исследования состава битумов следует отнести: действие селективных растворителей, адсорбционную хроматографию, термодиффузию, диализ, электрическое осаждение, аддукцию мочевиной, спектроскопию, микроскопию, электронный парамагнитный и ядерный магнитный резонанс, рентгенографию и др[26].

Общепринятые методики анализа[27–30]. Определение фракционного состава. Фракционный состав жидких битумов находят по ГОСТ 11504–65. Он определяется содержанием фракций, выкипающих до 225, 315 и 360°С, и характеризует физико–химические свойства жидких битумов в дорожных покрытиях. После отбора фракций, выкипающих до 360°С, определяют пенетрацию и растяжимость при 25 °С, температуру и время размягчения остатка.

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

Представляет интерес методика определения группового химического состава битумов, разработанная ВНИИ НП при участии

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

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

В трехкомпонентной системе—асфальтены, смолы и масла—можно обнаружить следующие зависимости[31]. Пенетрация повышается с увеличением отношения масла/асфальтены и почти не зависит от содержания смол. Температура размягчения возрастает с уменьшением отношения масла/асфальтены и почти не зависит от содержания смол. Температура хрупкости понижается с увеличением отношения масла/асфальтены и не зависит от содержания смол. Растяжимость

достигает максимума (>100 см) при отношении масла/асфальтены в интервале от 2 до 5. Для более твердых битумов влияние содержания смол незначительно; интервал пластичности находится в прямой пропорциональной зависимости главным образом от содержания асфальтенов, в некоторых случаях увеличение отношения масла/асфальтены повышает интервал пластичности[32,33].

Таким образом, зависимость вязкости от группового химического состава аналогична зависимости пенетрации и температуры размягчения: при понижении отношения масла/асфальтены она уменьшается. Ароматические соединения и смолы практически одинаково влияют на свойства битумов. Пенетрация почти не зависит от содержания ароматических соединений и смол, а определяется отношением насыщенные соединения/асфальтены, с возрастанием которого повышается. При содержании в битуме менее 20% асфальтенов температура размягчения изменяется противоположно пенетрации: при повышении отношения насыщенные соединения/асфальтены температура размягчения понижается.

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

На качество битума существенно влияет характеристика масляного компонента[34,35]. С возрастанием вязкости масел повышаются температуры размягчения и хрупкости битума, уменьшается пенетрация,

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

Методы определения состава битума для дорожных покрытий

Основное дорожное покрытие это – нефтяные битумы, состоящие из жидких, полутвердых или твердых соединений углерода или водорода с небольшим количеством кислород-, серо-, азот- содержащих веществ и металлов и значительным содержанием смолисто-асфальтеновых веществ, хорошо растворимых в сероуглероде, хлороформе и других органических растворителях. Битумы могут быть природного происхождения или получены при переработке нефти, торфа, угля и сланцев[36].

Ассортимент выпускаемых товарных битумов велик (табл.3), где представлены группы и подгруппы, в основном дорожных нефтяных

битумов.

Группы товарных битумов

Таблица 3.

Группа	Подгруппа
Битумы нефтяные, вязкие	Дорожные Строительные Кровельные Специальные
Битумы нефтяные жидкие Каменноугольные дегти	Дорожные Дорожные Специальные
Битумы сланцевые вязкие	Дорожные Кровельные Окрасочно – изоляционные
Битумы сланцевые жидкие	Дорожные Кровельные

Для определения компонентного состава битумов разработана большое число методов. Общепринятым методом определения соединений различных классов и групп является разделение веществ по их избирательному отношению к растворителям и адсорбентам. Применяя разные методы разделения битумов растворителей получают различные результаты по числу групп, их содержанию и структуре.

Длительное исследование состава битумов включает определение группового состава, размера молекул узких фракции отношения С:Н, числа ароматических и нафтеновых ядер, числа и длины боковых цепей. Химический состав битумов значительно меньше изучен, чем их физические, реологические и коллоидные свойства. Однако за последнее время, благодаря применению новых методов и приборов в его изучении достигнут прогресс[37].

К новым методом исследования состава битумов следует отнести: действие селективных растворителей, адсорбционную хроматографию, термодиффузию, диализ, электрическое осаждение, аддукцию мочевиной, спектроскопию, микроскопию, электронный парамагнитный и ядерной магнитный резонанс, рентгеноскопию и др.

Общепринятые методики анализа. Определение фракционного состава. Фракционный состав битумов определяется содержанием фракций, выкипающих до 225, 315 и 360°C и характеризует физико–химические свойства жидких и вязких битумов в дорожных покрытиях. После отбора фракции выкипающих до 360°C, определяют пенетрацию и растяжимость при 25°C, температуру и время разделения остатка.

Определение группового химического состава. Применяя разные методы и растворители для определения группового состава битумов, получают неодинаковые результаты[38,39]. Так содержание асфальтенов в битуме марки SH – 70/30 с изооктаном при кратности 20:1 составляет 20,7%, а при кратности 40:1 – 18,7% масс.в случае применения н–гептана (10:1) по методу А. Бестужева содержание в том же битуме асфальтенов составляет 10.8%масс. Наибольшее применение при исследовании компонентного состава битумов нашли лишь несколько методов.

Согласно этой методике анализ проводят в три стадии: выделение (осаждение) асфальтенов, разделение масел и смол хроматографией, разделение смол, выделение асфальтенов методом осаждения, разделение масел и смол на крупнопористом силикагели и проведение хроматографического анализа. Преимущество методики заключается в возможности установления точной границы между углеводородной частью битума и смолами, значительном сокращении времени для их разделения и в использовании доступных бензиновых фракций качестве растворителя.

Объектом исследования был дорожный битум марки БНД 200/300[40].Асфальтены выделяли по методу Гольде. Сущность метода заключается в выделении асфальтеновпетролейным эфиром из нефти и

нефтепродуктов. Навеску образца растворяли в петролейном эфире, раствор выдерживали в течение одних суток и затем отфильтровали через бумажный фильтр.

Содержание смолистых веществ определяли адсорбционным методом на силикагеле КСК. Адсорбент измельчали до фракции 0,25–0,5 мм и активировали HCl для улучшения адсорбционной активности. В фарфоровую чашку загрузили силикагель, залили конц. HCl, подогрели и перемешивали стеклянной палочкой в течении 4–х часов, затем слили раствор декантацией и отмыли силикагель дистиллированной водой до отрицательной реакции на ион хлора, сушили на воздухе, затем в сушильном шкафу, вначале при температуре 110°C, позднее при 160–180°C в течении 6 часов.

Ёмкость силикагеля по смолам определяли по обесцвечиванию их растворов при прохождении через слой сорбента.

Готовый силикагель загружали в колонку и пропускали исследуемые образцы без асфальтенов в растворе лёгкого петролейного эфира.

Десорбция смол с сорбента производилась спирто–бензольной смесью. Растворители отогнаны, асфальтены и силикагелевые смолы высушены и определено их количественное содержание. Установлено содержание в исследованном образце дорожного битума 4,9% асфальтенов и 20% смол.

Физико – химическая характеристика основных свойств битумов

Битумы, применяемые в технике, по агрегатному состоянию подразделяют на твердые и жидкие. Однако некоторые занимают промежуточное положение– это полужидкие и полутвердые битумы. Единой физико–химической характеристики, позволяющей относить битумы к той или иной группе, нет. Например, для битумов, занимающих промежуточное положение между идеальной жидкостью и полужидким телом, характеристикой может служить вязкость. Для полужидких веществ и для веществ, находящихся между полужидким и полутвердым состоянием, вязкость теряет свой смысл, так как ее величина становится слишком большой [41].

Битумы характеризуют и сравнивают по степени текучести при определенной температуре или по температуре определения некоторых показателей. К последним относятся пенетрация (глубина проникания стандартной иглы), температура размягчения, растяжимость в нить (дуктильность) и температура хрупкости. Эти показатели позволяют быстро охарактеризовать консистенцию битума. К основным показателям, характеризующим свойства битумов, можно также отнести адгезионные свойства, поверхностное натяжение на границе раздела фаз, когезионные, тепловые, оптические и диэлектрические свойства. К числу сопоставимых показателей, кроме того, можно отнести потерю массы при нагревании и изменение пенетрации после него, растворимость в органических растворителях, зольность, температуру вспышки, плотность и реологические свойства. Наиболее полное представление о качестве битума можно получить лишь при сопоставлении всех его основных свойств [42–50], характеристика которых приводится ниже.

1. Пенетрация

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

В зависимости от температуры, нагрузки и длительности проникания иглы значение пенетрации существенно изменяется. Например, пенетрация дорожных нефтяных битумов различных марок при 25°C, нагрузке 1 Н в течение 5 с составляет (40–300) · 0,1 мм, а при 0°C, нагрузке 2 Н в течение 60 с – от 13 до 50 · 0,1 мм. Поэтому условия ее определения заранее оговаривают. Обычные условия определения пенетрации: нагрузка 1 Н,

продолжительность действия груза 5 с и температура 25°C, Чем выше пенетрация битума при заданной температуре размягчения и чем выше при заданной пенетрации температура размягчения битума, тем выше и его теплостойкость. Получить битумы высокой теплостойкости можно выбором соответствующего сырья, технологического способа производства и его режима.

2. Температура размягчения

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

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

3. Индекс пенетрации

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

$$0,02 \frac{20 - \text{ИП}}{10 + \text{ИП}} = \frac{\lg 800 - \lg \Pi}{t_p - 2\alpha},$$

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

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

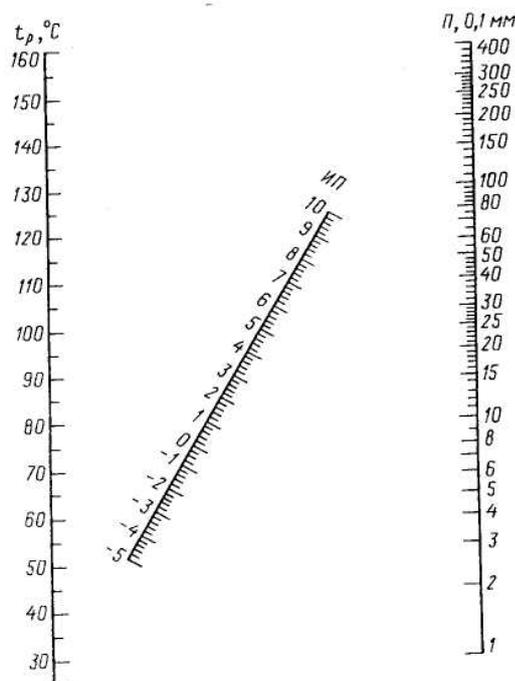


Рис. 1. Номограмма для определения индекса пенетрации битумов

По индексу пенетрации битумы подразделяют на три группы:

1) битумы с индексом пенетрации менее -2 , не имеющие дисперсной фазы или содержащие сильно пептизированные асфальтены (битумы из крекинг-остатков и пеки из каменноугольных смол); эластичность таких битумов очень мала или практически равна нулю;

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

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

Кривые окисленных битумов с изменением природы сырья могут смещаться. Если сырье состоит преимущественно из ароматических соединений, кривые остаточных битумов приближаются к кривым для окисленных.

На рис. 2 представлена зависимость между пенетрацией при 25°C и температурой размягчения дорожных битумов, полученных окислением гудрона одной и той же нефти в различных условиях.

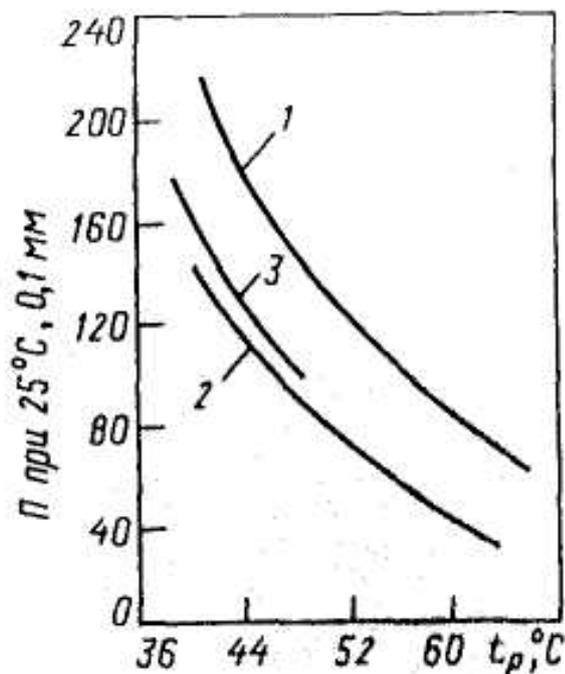


Рис. 2. Взаимозависимость между температурой размягчения t_p и пенетрацией P окисленных битумом из тюленовской нефти (НРБ): 1 на непрерывной пилотной установке колонного типа; 2 – в периодическом лабораторном кубе; 3– в промышленном периодическом кубе–окислителе. При одинаковой температуре размягчения битумы, полученные окислением в колонном аппарате непрерывного действия, обладают большей пенетрацией. При одинаковой пенетрации битумы, полученные непрерывным окислением в колонном аппарате, имеют более высокую температуру размягчения. Аналогичная закономерность подтверждена на битумах из смеси нефтей Татарстана.

4. Температура хрупкости

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

другие битумы той же пенетрации.

Температура хрупкости дорожных битумов обычно колеблется в пределах от -2 до -30°C . Для ее определения применяют метод, описанный в ГОСТ 11507 – 65. По этому методу температурой хрупкости считают температуру, при которой на пленке битума толщиной $0,1$ мм и массой $0,4$ г, нанесенной на стальную пластинку с изгибом по радиусу 9 мм и охлажденной со скоростью 1 град/мин, появляется сквозная трещина. С повышением скорости охлаждения повышается температура хрупкости (рис.3). При температуре хрупкости вязкость битумов равна 10^4 – 10^5 мм²/с.

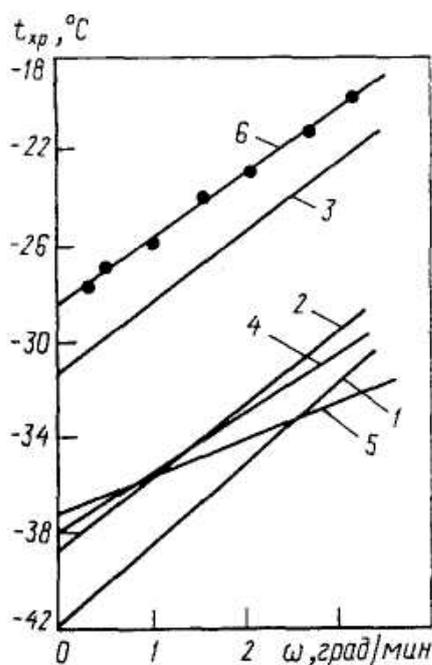


Рис. 3. Зависимость температуры хрупкости t_{xp} от скорости охлаждения оз битумов; 1 – БН – 0; 2 – БН – 1; 3, 4 – БН – II; 5 – БНД – 60/90; 6 – БН – IV

Температуру хрупкости можно найти, пользуясь номограммой Ван-дер-Поля, связывающей индекс пенетрации с температурой хрупкости, динамической вязкостью и модулем упругости. Зная пенетрацию и температуру размягчения, можно, пользуясь номограммой на рис. 1, найти индекс пенетрации, а затем интервал пластичности и температуру хрупкости по Фраасу.

Одним из показателей качества дорожных битумов является также интервал пластичности, равный разности температур размягчения и

хрупкости ($t_p - t_{xp}$). Его величину и связь с индексом пенетрации ИП выражают уравнением:

$$t_p - t_{xp} = 7(10 - \text{ИП}).$$

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

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

5. Температура стеклования

При различных температурах в битумах проявляется стеклообразное, вязкотекучее и эластическое состояние структуры. При температуре ниже температуры стеклования $t_{ст}$ битумы приобретают характерные свойства стекла: становятся хрупкими и имеют низкое сопротивление удару. Температура стеклования зависит от структурной характеристики битумов. С возрастанием коэффициента дисперсности K_d температура стеклования битумов повышается. Для определения температуры стеклования используют метод объемной дилатометрии.

6 Растяжимость

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

7. Вязкость

Вязкость наиболее полно характеризует консистенцию битумов при различных температурах применения по сравнению с эмпирическими показателями, такими, как пенетрация и температура размягчения. Ее легко и более короткий срок можно измерить при любой требуемой температуре в процессе производства и использования битума. Желательно, чтобы битум при прочих равных показателях обладал наибольшей вязкостью при максимальной температуре применения и имел как можно более пологую вязкостно – температурную кривую. В результате исследования битумов обнаружена прямая зависимость логарифма вязкости от пенетрации при 25 и 0°С для битумов из одного и того же сырья.

Вязкость битумов определяют в вискозиметрах Энглера, Сейболта и Фуурола, методом падающего шара, в капилляре Фенске, на ротационном вискозиметре, реовискозиметре, консистометре и др. Вязкость битумов определяют вискозиметром Энглера с отверстием истечения диаметром 5 мм при температурах 80 и 100°С. Испытание проводят для жидких и в некоторых случаях для вязких дорожных битумов (для последних определяют, например, рабочие температуры применения смеси). В табл. 4 приведены коэффициенты пересчета вязкости, определенной различными способами.

Таблица 4.

Коэффициенты пересчета вязкости битумов

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

8. Реологические свойства

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

Основными показателями, определяемыми при исследовании реологических свойств дорожных битумов в диапазоне температур приготовления и укладки смеси, а также эксплуатации покрытия от – 60 до

+180°С, являются вязкость и такие характеристики битума, как модуль упругости, модуль деформации и др. Поведение битумов под действием внешних деформирующих сил определяется комплексом механических свойств. К этим свойствам относятся вязкость, упругость, пластичность, хрупкость, усталость (изменение свойств под воздействием нагрузки), ползучесть и прочность. Каждое из этих свойств находится в зависимости от температуры и характера напряженного состояния и связано с межмолекулярными взаимодействиями и наличием структуры.

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

Структурную характеристику битумов можно выразить коэффициентом дисперсности по Тракселеру K_d .

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

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

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

$$K_d = C_a / [(C/H)_a (C/H)_m],$$

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

По реологическим свойствам битумы делят на три типа. К первому типу

относят битумы, течение которых под действием постоянного напряжения сдвига подчиняется закону Ньютона.

Битумы второго типа – это вещества, у которых при постоянном напряжении сдвига скорость сдвига после начала деформации снижается. Через некоторое время она становится практически постоянной. Когда напряжение снимают, эластичность частично восстанавливается. Коллоидное состояние битумов этого типа золь – гель.

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

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

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

Существует и другое представление о строении мицеллы, согласно которому конденсированные ароматические структуры стремятся собираться

в «пачки» – листы (гроздь), входящие в состав молекул асфальтенов. Такие гроздь могут входить и в состав молекул смол и масел. Участие в образовании «пачек» молекул смол и ароматической части масел обуславливает образование мицелл.

Показатели реологических свойств битумов трех типов приведены ниже:

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

Механизм стабилизации коллоидной системы можно объяснить тремя факторами:

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

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

3) образованием на поверхности частиц адсорбционной оболочки, обладающей структурной вязкостью при малых градиентах скорости и представляющей собой структурно-механический барьер

(положение, разработанное А.А. Ребиндером).

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

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

Структура битумов третьего типа определяется сопряженными сетки ми

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

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

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

9. Адгезия

Адгезия (прилипание) объясняется образованием двойного электрического поля на поверхности раздела пленки битума и твердого минерального (каменного) материала. Адгезионные свойства битумов зависят от полярности компонентов (асфальтенов и мальтенов) и характеризуются электрической проводимостью растворов этих веществ в

неполярных растворителях. С повышением молекулярной массы асфальтной и мальтенов удельная электрическая проводимость возрастает: при молекулярной массе асфальтенов 1698 она равна $8,1 \cdot 10^{-2}$ См/м, а при молекулярной массе 2950 – $10,8 \cdot 10^{-2}$ См/м. С повышением молекулярной массы асфальтенов, входящих в состав битума, адгезионные свойства улучшаются, коэффициент водостойкости повышается и коэффициент теплостойкости асфальтобетонных смесей понижается.

Адгезия битума к каменным материалам характеризуется также поверхностным натяжением на границе их раздела и представляет собой работу, затрачиваемую на отделение битума от каменного материала. Наличие парафина в битуме снижает адгезию, поэтому его содержание должно превышать 5%. Адгезия битума к смоченной водой поверхности незначительна и зависит от природы каменного материала.

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

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

Существует метод количественной оценки сцепления битума с поверхностью мрамора. Он заключается в отслаивании битумной пленки от поверхности мраморного щебня под воздействием воды и в определении поверхности мрамора, покрытой битумом, по адсорбции из водного раствора 0,01 мг/мл красителя метиленового голубого. Этот краситель избирательно

адсорбируется на открытой поверхности мрамора, не адсорбируясь на битуме. Битумы, к которым добавлены катионоактивные вещества, испытывают на сцепление с песком, битумы с анионоактивными веществами – на сцепление с мрамором.

10. Поверхностное натяжение

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

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

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

Для определения поверхностного натяжения на границе битум–воздух был сконструирован и изготовлен прибор (рис.4.), в основу работы которого положен капельный метод измерения межфазного натяжения. Межфазное поверхностное натяжение σ (в мН/м) рассчитывалось по формуле:

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

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

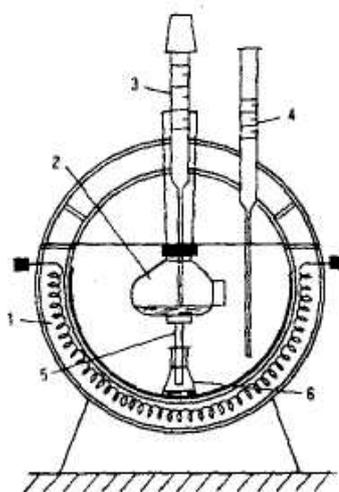


Рис. 4. Схема прибора для определения поверхностного натяжения на границе битум–воздух: 1 – термостат; 2 – капельница; 3 – передвижной термометр; 4 – стационарный термометр; 5 – капилляр капельницы; 6 – колба

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

Таблица 4.

Поверхностное натяжение на границе раздела фаз битум воздух (в мН/м)

Числитель найденное, знаменатель – рассчитанное значение

Температура определения, °С	Температура размягчения, °С			
	75,5	81	85	92
130	25,01/24,98	–	–	–
140	–	27,00/–	–	–

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

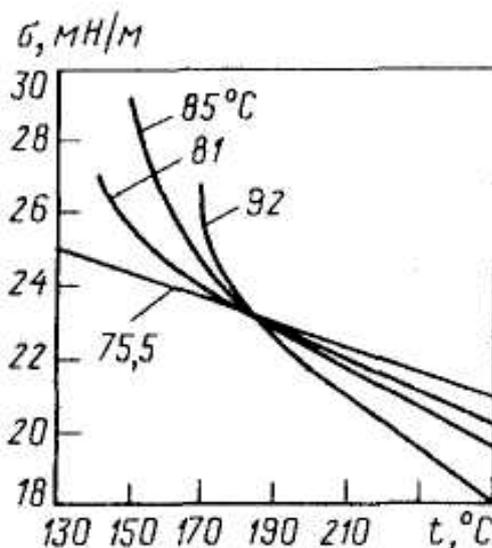


Рис.5. Зависимость поверхностного натяжения σ окисленных битумов от температуры (цифры у кривых – температура размягчения)

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

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

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

Температура $t_{н.л.}$, соответствующая началу линейного участка для

битумов с температурой размягчения выше $75,5^{\circ}\text{C}$, с достаточной точностью определяется по формуле: $t_{н.л} = 2,12t_p$.

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

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

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

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

11. Плотность

Плотность нефтяных битумов при 20°C обычно находится в пределах 950 – 1150 $\text{кг}/\text{м}^3$. Плотность битума находят по плотности его смеси с равным объемом растворителя известной плотности ареометром или пикнометром. Можно определить плотность битумов методом взвешенных капель и капельно–пикнометрическим методом, сочетающим достоинства капельного и пикнометрического методов. Температурный коэффициент плотности α , характеризующий уменьшение плотности при нагревании на 1°C , в среднем

для всех битумов равен $0,0006 \text{ г/ см}^3 \text{ град}$). Зная плотность битума, например, при 20°C , при помощи Коэффициента α можно вычислить его плотность при любой температуре t в интервале $15\text{--}300^\circ\text{C}$ по формуле: $\rho_4^t = \rho_4^{20} - \alpha(t - 20)$.

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

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

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

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

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

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

Таблица 6

Температура размягчения и плотность гудрона, битумов и компонентов, входящих в их состав (в кг/м³)

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

		5	0	9		4	4	0
		946,	947,	949,		938,	950,	951,
		5	0	2		9	8	2
		966,	969,	973,		970,	970,	971,
		0	3	9		5	8	2

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

$P_{25}, 0,1 \text{ мм}$	$\rho_{25}, \text{ кг/м}^3$	$P_{25}, 0,1 \text{ мм}$	$\rho_{25}, \text{ кг/м}^3$
300	1010 ± 20	25	1040 ± 20
200	1020 ± 20	15	1040 ± 20
100	1020 ± 20	10	1050 ± 20
50	1030 ± 20	5	1070 ± 20

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

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

II.2. Объекты исследования

Объектами исследования были:

Дорожные битумы;

Промышленные установки для получения битумов;

Окислительная колонна К-1;

Джаркурганская нефть;

Различные растворители из элюитренных рядов.

Вывод по второй главе. Определены основные параметры свойств битумов для дорожных покрытий: пенетрация, температура размягчения, индекс пенетрации, температуры хрупкости и стеклования, растяжимость,

вязкость, реологические свойства, адгезия, плотность и др. Отмечается, что основным параметром битумоминеральных композиций для покрытия дорог является стабильность.

ГЛАВА III. ПРОМЫШЛЕННЫЕ УСТАНОВКИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ БИТУМОВ

1. Основные способы получения битумов

Для производства нефтяных битумов используют три основных способа[51–53]. 1. Концентрирование нефтяных остатков путем перегонки их в вакууме в присутствии водяного пара или инертного газа. (При переработке тяжелыхасфальтосмолистыхнефтей остаточные битумы получают атмосферной перегонкой).

2. Окисление кислородом воздуха различных нефтяных остатков (мазутов, гудронов, полугудронов, асфальтов, деасфальтизации, экстрактов селективной очистки масел, крекинг–остатков или их смесей) при температуре 180–300°С.

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

Существуют и сочетания указанных выше способов. Важнейшие способы получения нефтяных битумов и принципиальная связь между ними приведены на рис.6.

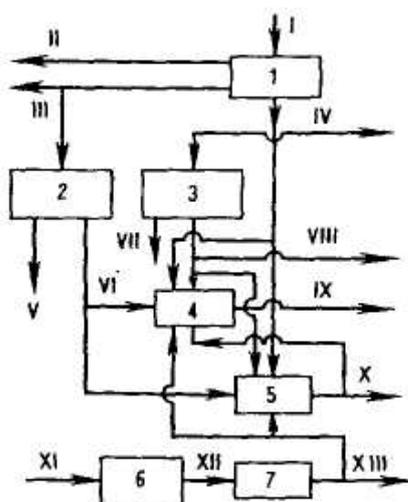


Рис.6. Основные способы получения нефтяных битумов и взаимосвязь между ними: 1 – атмосферная и вакуумная перегонка; 2 – селективная очистка; 3 – деасфальтизация; 4 – компаундирование; 5 – окисление; 6 – крекинг; 7 – перегонка; I – нефть; II – моторные топлива; III – масляные дистилляты; IV –

остаточные битумы; V – рафинат; VI – экстракт; VII – деасфальтизат; VIII – битумы деасфальтизации; IX – компаундированные битумы; X – окисленные битумы; XI – сырье на крекинг; XII – крекинг–остаток; XIII – битумы из крекинг–остатка

Товарные битумы получают как непосредственный продукт того или иного процесса или компаундированием продуктов разных процессов. Для производства окисленных битумов применяют главным образом горизонтальные и вертикальные цилиндрические кубы, колонные аппараты и змеевиковые реакторы периодического, полунепрерывного и непрерывного действия. Они имеют устройства для подачи воздуха, удаления отработанных газов, контроля и регулирования расхода сырья и воздуха, температуры и уровня продукта. Установки могут значительно отличаться друг от друга способом подачи воздуха и схемой обработки отходящих газов. В литературе приводятся описания окислительного куба с внутренней мешалкой и системой отражающих экранов для равномерного распределения воздуха и лучшего контакта с жидкой фазой, одноступенчатой установки непрерывного окисления, системы из вертикальных колонн, совмещающих процессы перегонки сырья и окисления остатков с противотоком сырье-воздух, окислительной установки из двух последовательно работающих кубов, оборудованных мешалкой с электроприводом, установки из трех колонн. Предложен также реактор, состоящий из ряда ячеек, через которые последовательно проходит окисляемое сырье, контактирующее с воздухом.

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

При данной температуре скорость окисления пропорциональна

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

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

При сильных перегревах битума в реакторах и отложении кокса на внутренних стенках верхнего днища и газопроводов возможны воспламенения и взрывы. Во избежание взрыва реакторы оборудованы противовзрывными предохранительными клапанами. Кроме того, необходимо тщательное наблюдение за съемом тепла. Съем тепла реакции возможен следующими способами: прокачкой битума через теплообменник либо через специальные змеевики, инжектированием воды в паровоздушное пространство над окисляемым продуктом, подачей пара в паровые рубашки

реактора, снижением температуры сырья, непрерывно подаваемого в реактор. Последний способ наиболее целесообразен, так как позволяет регенерировать тепло реакции и экономить топливо. Для предотвращения самовоспламенения продукта и обеспечения безопасной работы в верхнюю часть колонны, заполненную парогазовой смесью, вводят водяной пар, а для гашения пены на поверхность окисляемого сырья и битума подают $5 \cdot 10^{-5}\%$ (масс.) силоксана.

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

На промышленных битумных установках газообразные продукты окисления подвергают частичной конденсации и очистке[54]. Обычно их промывают водой либо масляной фракцией для удаления токсичных и резко пахнущих веществ, а также для улавливания углеводородного дистиллята («отдува»). Парообразные продукты окисления представляют собой тонкие аэрозоли. Они легко поглощаются при противоточной абсорбции, адсорбции или электростатическом осаждении. Наиболее удачный способ удаления этих аэрозолей – сжигание в присутствии катализатора (меди), суспендированного на оксиде алюминия. Преимуществом такого способа является беспламенное низкотемпературное (при $315\text{--}343^\circ\text{C}$) окисление горючих веществ и их полное сжигание, а также сжигание сероводорода[55].

Трубопроводы битумных установок обогреваются паровыми спутниками, после прекращения перекачки через трубопроводы прокачивают широкую масляную фракцию и продувают их воздухом[56].

2. Битумные установки периодического действия

На рис.7. показан горизонтальный цилиндрический куб, в прошлом широко применявшийся в промышленности при получении битумов на установках периодического действия. В этом кубе окисляемые нефтяные остатки (10–25 м³) нагревают паром в начале процесса или охлаждают водой при помощи змеевиков 1 для съема тепла реакции. Воздух подают через перфорированные трубы 2 (барботер), расположенные в нижней части куба. С верха куба выходят газообразные продукты окисления. В начале процесса в куб подается воздух и одновременно нагревается сырье. Через определенное время, когда за счет теплоты реакции температура превысит допустимую норму, нагревание прекращают. Иногда используют принудительное охлаждение.

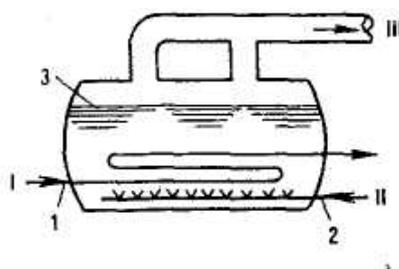


Рис.7. Схема горизонтального куба для производства окисленного битума: 1 – змеевик для нагрева и охлаждения; 2 – перфорированная труба; 3 – уровень продукта; I – теплоноситель (хладагент); II – воздух; III – газообразные продукты окисления

Влияние продолжительности окисления сырья на состав и свойств битумов. Битумы с одинаковыми значениями пенетрации при 25°С (P₂₅), полученные при разном времени пребывания в зоне реакции, различаются по групповому химическому-составу и свойствам. При длительном окислении в кубах-окислителях периодического действия происходят более глубокие изменения в мальтенах гудрона и битума, снижается содержание парафино–нафтеновых, моно– и бициклических ароматических соединений, которые через полициклические соединения переходят в смолы. Скорость превращения смол в асфальтены намного меньше, чем в трубчатом реакторе

и реакторе колонного типа.

3. Битумная установка с периодически работающими кубами–окислителями

С ростом потребления окисленных битумов битумные установки укрупняли, вводили более совершенные методы контактирования сырья с воздухом. От горизонтальных кубов с низким уровнем продукта стали переходить к вертикальным кубам с высоким уровнем и подачей воздуха под большим давлением. Это позволило полнее использовать кислород воздуха, поступающего на окисление. Емкость вертикальных кубов применяемых в промышленности, постоянно возрастает. В настоящее время эксплуатируют кубы–окислители вместимостью 200 м³.

На рис.8. приведена схема весьма распространенной установки состоящей из 5–11 вертикальных кубов–окислителей (диаметром 5,4 м высотой 10 м). Установка обычно сблокирована с вакуумной установкой. Кубы работают периодически, однако горячее сырье из вакуумной колонны поступает на установки непрерывно. В начале работы каждого куба его заполняют на $\frac{2}{3}$ высоты гудроном, после чего через маточник подают воздух. Иногда воздух включают по достижении сырьем уровня равного $\frac{1}{3}$ высоты куба. Избыточное давление воздуха изменяется в пределах 0,05–0,10 МПа. В зависимости от природы сырья и заданных качеств битума температуру окисления поддерживают в пределах 220–280°С.

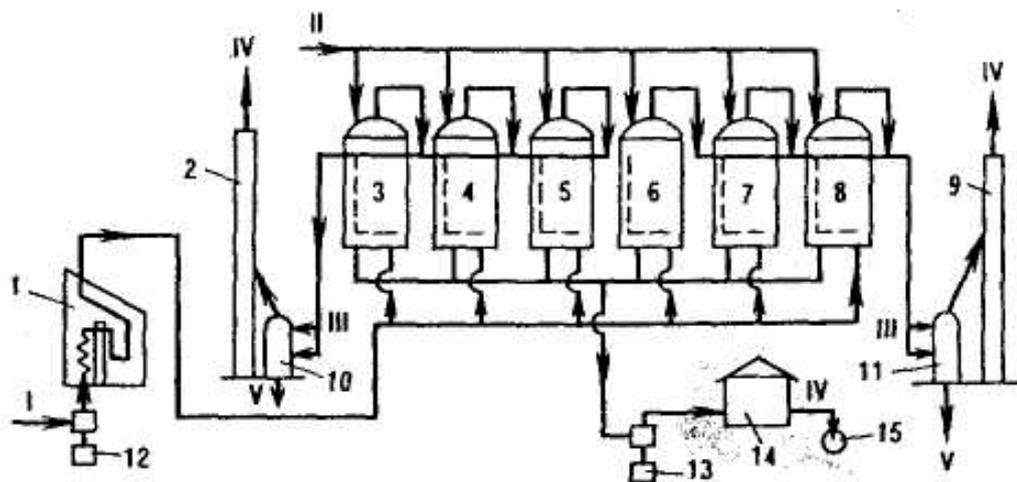


Рис.8. Схема полунепрерывной битумной установки: 1 – печь; 2, 9 –

вытяжные трубы; 3 – 8 – кубы–окислители; 10, 11 – конденсаторы смешения; 12, 13 – насосы; 14 – раздаточник; 15 – цистерна; I – сырье; II – воздух; III – вода; IV – газообразные продукты окисления; V – сконденсированные продукты

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

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

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

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

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

* $3,6 \cdot 10^6$ Дж/т.

** $4,19 \cdot 10^6$ Дж/т.

Для интенсификации процесса на таких установках проводят следующие мероприятия. Увеличивают сечения отверстий в воздушных маточниках (диаметром 18 мм вместо 8 мм), располагая отверстия в шахматном порядке (размер шага 200 мм), применяют сопловый маточник. Окисление сырья начинают, когда уровень его в кубе достигнет $\frac{1}{3}$ высоты куба, что сокращает время оборота куба и увеличивает производительность установки. Съем тепла реакции осуществляют подачей воды либо инертного газа–азота в газовое пространство куба–окислителя, или циркуляцией битума через холодильник. Кроме интенсификации процесса подача инертного газа или воды препятствует отложению кокса в газовом пространстве куба–окислителя и в переточных трубах, разбавляет уходящие газы, снижает содержание в них кислорода и таким образом улучшает безопасность эксплуатации установки. Возможна интенсификация процесса окисления увеличением расхода воздуха от 800 до 2500 м³/ч, при этом температура размягчения возрастает на 3,5°С/ч. Для сокращения продолжительности окисления (на 5–6 ч для битума БН–90/10) и поддержания в промышленном кубе–окислителе стабильной температуры процесса, равной 250°С, в воздух дозируется вода в количестве 0,75 л на 1 м³ воздуха, например 25–30 л/мин на

2000–2500 м³/ч воздуха.

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

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

4. Непрерывнодействующая битумная установка без циркуляции продукта

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

выдерживается в атмосфере инертного газа. На рис.9 приведена схема непрерывнодействующей битумной установки без циркуляции продукта. Вертикальные кубы 1–8 расположены так, что сырье и частично окисленный продукт самотеком за счет разности уровней перетекают из одного в другой (каждый последующий куб установлен на 0,6 м ниже предыдущего). Кубы снабжены маточниками 25 для подачи сжатого воздуха. Процесс окисления идет во всех кубах одновременно. Гудрон с установки АВТ, пройдя через теплообменники гудрон–нефть и охладившись до 210–220°С, поступает в окислительный куб 1. В случае необходимости гудрон прокачивается и через холодильник 11. Из куба 1 гудрон по переточной линии направляется в куб 2 и так далее до куба 8. Температура окисления поддерживается на уровне 240–280°С. Для понижения температуры в кубах 6–8 битумы, полученные в кубе 5 (марок БНД–90/130 и БНД–60/90) забираются насосом 12 и прокачиваются через холодильник 13, где они охлаждаются до 200°С. Основная часть охлажденного битума направляется в раздаточники 16–20. При необходимости одновременной выработки строительных битумов часть битума (например, в количестве 5–10 т/ч) направляется в куб 6. В кубах 6–8 дорожный битум доокисляется в строительный (марок БН–70/30 или БН–90/10). Из куба 8 насосом 14 битум забирается при температуре 270–280°С и прокачивается через холодильник 15 в раздаточники 21–23; из раздаточника 23 самотеком поступает на гребенку 24 для разлива в крафт–бумажные мешки или формы.

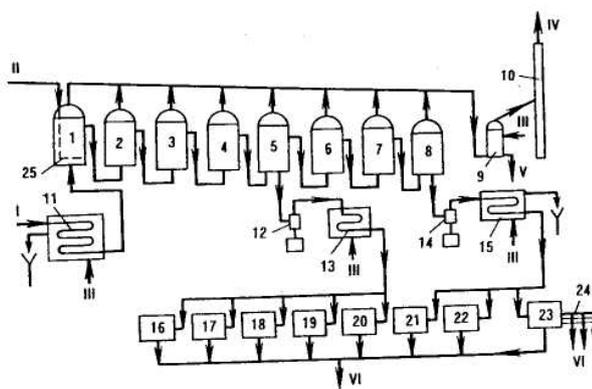


Рис.9.Схема битумной установки непрерывного действия с кубами–

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

Из раздаточников готовый битум самотеком поступает в коллектор эстакады, на котором установлены вращающиеся на муфтовом соединении телескопы, и сливается в бункеры или железнодорожные цистерны. Газообразные продукты окисления через коллектор поступают в конденсатор-холодильник 9, имеющий пятнадцать отбойных тарелок и орошаемый водой для конденсации паров дистиллята и воды. Сконденсировавшиеся углеводородные продукты направляются в ловушку, где после отстоя собираются и используются в качестве топлива. Несконденсировавшиеся газообразные продукты выводятся в атмосферу через трубу 10 либо направляются в печь дожига. Содержание кислорода в газообразных продуктах окисления составляет 6–8% (масс). Применение вращающегося маточника позволяет снизить его содержание до 2% (масс.) и сократить время окисления с 18 до 12–14 ч для получения дорожных битумов марок БН–90/130, БНД–90/130, БН–60/90 и БНД–60/90. Диаметр каждого куба 3 м, высота 10,65 м, полный объем 73 м³, полезный – 50 м³. Производительность такой установки, состоящей из 8 кубов при выработке дорожного битума марки БНД–60/90, составляет 720 т/сут.

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

5. Непрерывнодействующая битумная установка с циркуляцией продукта

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

В качестве примера ниже описаны битумные установки колонного типа. Первая из них (рис.10) состоит из окислительной колонны 6, уравнильной емкости 4, печи 3, теплообменника 2 и насоса 1. Высота колонны 7–13 м. Сырье I подают через теплообменник и нагревательную печь в окислительную колонну. Воздух IV поступает в колонну через маточник, расположенный у ее нижнего днища. Большая высота слоя окисляемого материала позволяет более полно использовать кислород воздуха. Готовый битум V поступает в уравнильную емкость 4, откуда часть его циркуляционным насосом подается на смешение с исходным сырьем перед печью. Балансовое количество битума тем же насосом через теплообменник 2 направляется в раздаточники. Отработанный газ II из верхней части окислительной колонны через конденсатор–холодильник выводят из системы.

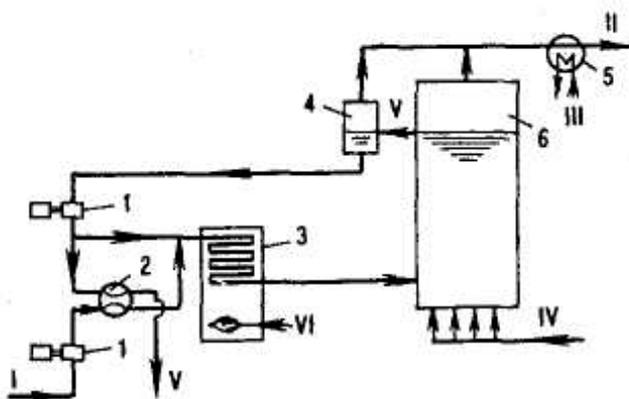


Рис.10. Схема битумной установки непрерывного действия с одной окислительной колонной и рециркуляцией битума: 1 – насосы; 2 – теплообменник; 3 – печь; 4 – уравнильная емкость; 5 – холодильник; 6 – окислительная колонна; I – сырье; II – уходящие газы; III – вода; IV – воздух;

V – окисленный битум; VI – топливо

Температуру окисления в зависимости от природы сырья и качества целевого продукта поддерживают равной 230–350°C. Расход воздуха составляет 40–300 м³ на 1 т сырья. Работа установки по циркуляционной схеме позволяет варьировать продолжительность пребывания сырья в зоне реакции при стабильной подаче смеси в окислительную колонну. Возможна работа установки и без рециркуляции битума. В этом случае, изменяя расход сырья и тем самым – время его пребывания в зоне реакции, подбирают оптимальные условия для получения битума заданной марки или заданных свойств из определенного сырья при оптимальной температуре процесса окисления и требуемом удельном расходе воздуха.

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

На рис.11 приведена схема другой установки непрерывного действия для получения окисленного битума, состоящая из трех вертикальных окислительных колонн разных диаметра и высоты, изолированных слоем шлаковаты. Сырье на установку подают непосредственно из вакуумной колонны трубчатой установки. В колонне 1 наибольших размеров, снабженной охлаждающим змеевиком для регулирования температуры, начинается окисление сырья. В колоннах 2 и 3 оно продолжается до получения битума требуемых качеств. Сырье из колонны в колонну поступает самотеком. Предусмотрено также окисление при параллельном движении сырья в колоннах.

На установке подобного типа можно проводить и периодическое окисление сырья. Непрерывный способ целесообразно применять в тех

случаях, когда требуется получить продукт с постоянными свойствами и когда на окисление поступает сырье стабильного качества.

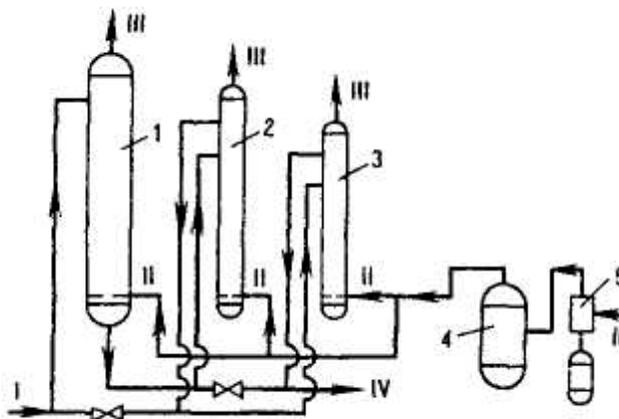


Рис.11. Схема битумной установки непрерывного действия с тремя окислительными колоннами: 1–3 – окислительные колонны; 4 – ресивер; 5 – воздушный компрессор; I – сырье; II – воздух; III – отходящие газы; IV – битум

Непрерывная схема позволяет работать с наибольшей производительностью при условии непрерывного поступления сырья с установок АВТ.

6. Расчет размеров окислительной колонны

Исходя из литературных данных при получении дорожных марок битума время пребывания гудрона в колонне 3,5 часа.

Часовой объем поступающего в колонну гудрона равен:

$$V_{\text{час}} = \frac{G_{\text{сырья}}}{\rho_c} = \frac{32491,28}{867} = 37,48 \text{ м}^3/\text{ч};$$

Плотность сырья при 250°C:

$$\rho_c = \rho_4^{20} - a(t - 20) = 0,978 - 0,000522(250 - 20) = 0,867 \text{ т/м}^3;$$

a – средняя температурная поправка на один градус;

ρ_4^{20} – относительная плотность нефтепродукта при 20°C;

ρ_c – относительная плотность нефтепродукта при заданной температуре.

Определяем полезный объем колонны, требуемый для заданной производительности по исходному сырью:

$$V_{\text{полезн.}} = V_{\text{час}} \cdot \tau = 37,48 \cdot 3,5 = 131,18 \text{ м}^3$$

Принимаем диаметр колонны, равный 3,2 м.

Рассчитываем полезную высоту колонны.

$$H = V_{\text{полезн.}} / \pi r^2 = 131,18 / (3,14159 * 1,6^2) = 16,31 \text{ м.}$$

Для окислительной колонны непрерывного действия уровень должен быть не менее 10 м.

С целью максимального использования кислорода воздуха высоту жидкой фазы следует принять не менее 15 метров. На действующих битумных установках колонны К-1 целно заполненные, т.е. не имеют газового пространства. Таким образом, уровень газожидкостной смеси равен высоте колонны и составляет 16,3 метров. Проверяем диаметр окислительной колонны, исходя из допустимой скорости паров и газов, покидающих колонну:

$$W_{\text{ср}} = 4V_{\text{сек}} / (\pi d^2);$$

Определяем секундный объем, $V_{\text{сек}}$ ($\text{м}^3/\text{с}$), смеси паров и газов:

$$V_{\text{сек}} = \frac{22,4 * G}{M} * \frac{(t + 273)}{273} * \frac{1}{P} * \frac{1}{3600} = \dots, \text{м}^3/\text{с};$$

$t=250^\circ\text{C}$; $P = 1 \text{ атм}$;

G – масса паров или газов, покидающих окислительную колонну;

M – молекулярная масса паров или газов, покидающих окислительную колонну.

Определяем секундный объем водяного пара:

$$\begin{aligned} V_{\text{в.п.}} &= \frac{22,4 * G_{\text{в.п.}}}{M_{\text{в.п.}}} * \frac{(t + 273)}{273} * \frac{1}{P} * \frac{1}{3600} \\ &= 22,4 * (1063,66/18) * ((250 + 273)/273) * 1/3600 \\ &= 0,704 \text{ м}^3/\text{с}; \end{aligned}$$

Определяем секундный объем сухого газа:

$$\begin{aligned} V_{\text{с.г.}} &= \frac{22,4 * G_{\text{с.г.}}}{M_{\text{с.г.}}} * \frac{(t + 273)}{273} * \frac{1}{P} * \frac{1}{3600} \\ &= 22,4 * (3787,58/28) * ((250 + 273)/273) * 1/3600 \\ &= 1,612 \text{ м}^3/\text{с}; \end{aligned}$$

Так как содержание азота в сухом газе составляет 93%, то расчет ведем по азоту.

Определяем секундный объем нефтепродуктов.

Молекулярную массу соляра, покидающего окислительную колонну, определяем по формуле Крега:

$$M = \frac{44,29 p_{15}^{15}}{1,03 - p_{15}^{15}} = 44,29 * 0,8833 / (1,03 - 0,8833) = 266,68;$$

$$p_{\text{соляра}} = p_4^{20} = 0,880;$$

$$p_{15}^{15} = p_4^{20} + 5a,$$

где a – средняя температурная поправка;

$$p_{15}^{15} = 0,880 + 5 * 0,000660 = 0,8833.$$

Тогда секундный объем паров нефтепродуктов равен:

$$\begin{aligned} V_{\text{сол.}} &= \frac{22,4 * G_{\text{сол.}}}{M_{\text{сол.}}} * \frac{(t + 273)}{273} * \frac{1}{P} * \frac{1}{3600} \\ &= 22,4 * (487,86 / 266,68) * ((250 + 273) / 273) * 1 / 3600 \\ &= 0,022 \text{ м}^3 / \text{с}; \end{aligned}$$

Общий секундный объем паров равен:

$$V_{\text{сек}} = V_{\text{в.п.}} + V_{\text{с.г.}} + V_{\text{сол.}} = 0,704 + 1,612 + 0,022 = 0,229 \text{ м}^3 / \text{с}.$$

Тогда $W_{\text{ср}} = 4V_{\text{сек}} / (\pi d^2) = 2,339 / (3,14 * 3,2^2) = 0,29 \text{ м/с}$;

$$W_{\text{доп}} = 0,10 + 0,34 \text{ м/с (для цельнозаполненных колонн)}.$$

Таким образом, принимаем окончательный диаметр окислительной колонны 3,2 м.

Данный поверочный расчет размеров окислительной колонны битумной установки показал, что возможно увеличение производительности установки на 10% (за счет добавления в гудрон тяжелого газойля каталитического крекинга) без изменения размеров колонн действующей битумной установки.

Высота действующей колонны К-3 18,9 м. диаметр действующей колонны К-3 3,5 м.

Вывод потретей главе. Охарактеризованы битумные установки для получения битумов: битумные установки непрерывного действия, битумная установка с периодически работающими кубами – окислителями, непрерывная действующая битумная установка без циркуляции продукта и непрерывно действующая битумная установка с циркуляцией продукта.

ГЛАВА IV. ДОРОЖНЫЕ БИТУМЫ ИЗ ТЯЖЕЛЫХ НЕФТИ ЮЖНОГО УЗБЕКИСТАНА (ДЖАРКУРГАНСКИХ)

Характерной особенностью южноузбекистанских (Джаркурганских) нефтей является высокая смолистой (до 90 % акцизных смол) большое содержание серы (более 3%), парафина (около 3%) и малые количества легких фракции. По химической классификации южноузбекистанские нефти относятся к нафтено–ароматическимнефтям. Нефтяные месторождения южного Узбекистана разрабатываются с 1935. Джаркурганские нефти являются хорошим сырьем для получения битумов, т.к. высокое содержание серы и своеобразный углеводородный состав таких нефтей не позволяет получать из них кондиционные продукты при использовании обычных способов переработки и химической очистки.

В связи с этим долгое время не было наложено промышленное производство на Ташкентском битумном заводе. Только в 1950 году было построена соответствующая установка, которое позволила не только достичь проектной производительности завода, но и значительно перекрыть её. Авторами разработки были сотрудники лаборатории химии нефти кандидаты наук Дмитриев П.П. и Рябова Н.Д.

Товарная южно-узбекистанская нефть состоит из нескольких месторождений: Кокайты, Хаудаг (4:1), а также нефтей и таких месторождений как Лель–Мипар, Кзыл–тумшук и др. Тем не менее основной углеводородный состав и общий их химический состав заметно не изменились так как для нефтей этих месторождений характерно тяжи свойства, т.е. повышенная смолистость, большое содержание серы и т.д. Поэтому при изучении этих нефтей в направлении их переработки ориентируются не на нефти отдельных месторождений, а на их товарную смесь.

Проба Джаркурганской нефти была отобрана на Ташкентском битумном заводе, перерабатывающая нефть на дорожные битумы и характеризовалось, следующими характеристиками:

Удельный вес	0,9554
Молекулярная масса	396
Условная вязкость при 100°С	3,7
Содержание % серы	4,0
Акцизных смоль	92
Нейтральных смол	28,1
Асфальтенов	1,9
Парафинов	2,93
Азота	0,5
Коксуемость %	8,87
Температура застывания, °С	2
Температура вспышки, °С	96
Кислотное число, лег КОН/г	0,45

Элементарный состав Джаркурганской нефти, масс %

Углерод	82,9
Водород	11,8
Сера	4,0
Азот	0,5
кислород (по разности)	0,8

Как видно из представленных данных, Джаркурганская товарная нефть является сернистой, высокосмолистой и парафинистой.

Разгонкой на аппарата АРН–2 были получены мазут и гудрон, которые были охарактеризованы физико–химическими параметрами. Как показали исследования, Джаркурганские нефти относятся к категории сырья с комплексом свойств, выгодных для переработки их на битумы. Установлено, что при окислении Джаркурганской нефти могут быть получены дорожные и строительные битумы.

Характеристика дорожных покрытий, в частности битума из местных нефтей, а также промышленных установок для их производства приведенное выше установлено, что окислением Джаркурганского гудрона могут быть

получены все марки дорожных и строительных битумов (Рябова) В данном случае, выход битума составил 76% от гудрона, взятого на окисление или 45% от нефти. В таблице 7 приведен групповой химический состав Джаркурганского битума.

Таблица 7

Групповой химический состав битума

Битум	Состав, масс %			
	Асфальтены	масла	Смолы	
			бензольные	спирто-бензольные
Джаркурганский битум	41,43	31,68	11,45	15,45

Физико-химические свойства исследованного битума БНД-200/300 такова:

Глубина проникновения иглы	
В битум при 25°С	200–300
Температура размягчения	6°С
Температура вспышки	200°С
Растяжимость при 25°С	65 см

Испытание на сцепление спескам или мрамором-выдерживает.

1. Межмолекулярные взаимодействия в системе «битум + минералы» и повышение ее стабильности

Нефтяные битумы представляют собой твердые или жидкие водонерастворимые органические материалы, состоящие из смеси углеводородов и их сернистых, кислородных и азотистых производных. В состав битумов входят асфальтены, смолы и масла. Асфальтены обеспечивают твердость и высокую температуру размягчения битумов, в присутствии смол усиливается цементация битума и эластичность, масла являются разжижающей средой, в которой растворяются смолы и набухают асфальтены. Битумы широко применяются в строительстве дорог,

гидротехнических сооружений, при гидроизоляции туннелей, в промышленности кровельных материалов и в других отраслях экономики.

Нефтяные битумы производят из остатков от перегонки нефтей, крекинга и очистки масел. В настоящее время имеется три способа получения битумов из нефтей: глубокая концентрация нефтяных остатков, выделение асфальтов при деасфальтизации концентратов нефти, окисление воздухом при высокой температуре остатков от перегонки нефти (гудронов, крекинг – остатков, экстрактов, асфальтов после очистки масел и др.).

Нефтеперерабатывающая промышленность выпускает следующий ассортимент битумов: дорожные, строительные, специальные для лакокрасочных продуктов, аккумуляторных мастик и радиотехнической промышленности, высокоплавкие (рубраке).

Так как темой данной магистерской диссертации является исследование основных характеристик производства дорожных покрытий, то мы остановимся на дорожных битумах и приведем результаты проведенных экспериментальных работ.

Дорожные битумы, в основном, используют для строительства дорожных и аэродромных покрытий. Как дорожно–строительный битум должен обладать следующими важными свойствами: сохранять комплекс упруго вязких и прочных свойств в широком интервале температур, обеспечивать прочное и устойчивое сцепление с поверхностью минеральных материалов, в смеси с которыми его употребляют, сохранять свои первоначальные свойства.

Нефтяные дорожные битумы можно изготавливать с поверхностно – активными веществами и без них. В битумы добавляют катион – активные вещества (высокомолекулярные алифатические амины и диамины) и анионоактивные (высокомолекулярные карбоновые кислоты и мыла тяжелых и щелочноземельных металлов этих кислот).

В последнее время одним из путей увеличения ресурсов высокоадгезионныхасфальтобитумов предлагаются резервуарные

нефтешламы. Это многокомпонентные смеси высокомолекулярных соединений нефти и нефтепродуктов являются удачным сырьем для получения связующего основания автомобильных дорог. Асфальтобитумы являются олигомерами высокомолекулярных соединений нефти и используются как связующее и гидрофобизирующий компонент асфальтобетона. Битумы растворяются в бензоле и хлороформе.

Для определения возможности обеспечения прочного и устойчивого сцепления с поверхностью минеральных материалов в качестве объекта исследования взят вязкий битум БДМ – 300/200, который применяют для поверхностной обработки покрытий в районах с холодным и умеренным климатом, а также для приготовления темных асфальтобетонных и битумно – минеральных щебёночных гравийных смесей.

С этой целью исследовалось структурообразование в бензольных растворах избранного битума и свойства модифицированных им твердых минеральных веществ.

Под модифицированием твердых веществ подразумевается изменение природы поверхности после обработки их поверхностно–активными веществами, полиэлектролитами или любыми органическими веществами, способными вступать во взаимодействие с поверхностью этих минеральных веществ.

Считается, что на поверхности твердых тел имеются, отличающие по природе активные центры, способные вступать во взаимодействие как с активными функциональными группами, так и с углеводородной частью молекул модификатора.

Способы приготовления модифицированных твердых тел (в нашем случае битум + твердые минералы) можно разделить на две большие группы: прямое перемешивание твердых минералов с битумом и обработка твердых минералов растворами битума. Следуя критическому анализу литературных данных и собственного экспериментального материала можно сделать вывод: первый способ пригоден для получения дорожных покрытий, второй – для

моделирования способа получения дорожного покрытия.

Показано, что вязкость растворов различных концентраций битума в бензоле увеличивается по мере роста содержания растворенного вещества в единице объема раствора.

Определены термодинамические параметры (энтальпия ($-\Delta H_m$)), свободная энергия ($-\Delta G_m$) и энтропия ($-\Delta S_m$) мицеллообразования высокомолекулярных молекул битума в среде растворителя бензола при различных температурах[60]. Сведения приведены ниже

Температура К	ККМ, моль/л	$-\Delta H_m$, кДж/моль	$-\Delta G_m$, кДж/моль	$-\Delta S_m$, Дж/моль К
289	0,032		7,67	169,1
295	0,045	57,54	10,49	159,5
301	0,048		11,05	154,4

Отрицательное значение ΔG_m указывает не самопроизвольность процесса мицеллообразования и определяющую роль энергетического фактора при образовании мицелл.

Молекулы бензола, растворяясь между более крупными молекулами битума, связанных между собой силами межмолекулярного сцепления, способствуют созданию благоприятных условий для взаимодействия молекул битума друг с другом и образованием надмолекулярных структур мицелл, которые и модифицируют частицы твердых тел, с созданием дорожных покрытий.

Определена критическая концентрация мицеллообразования дорожного битума БДМ–300/200 в бензольном растворе, позволяющая создать более прочную связь в системе битум+твердые минералы. Установлено повышение термической стабильности системы до 350 К под влиянием частиц твердых минералов.

Вывод по четвертой главе. Отмечая, что битумо-минеральные композиции являются одними из наиболее распространенных материалов, используемым в строительстве покрытий, определены физико-химические

свойства тяжёлых Узбекистанскихнефтей, в частности, Джаркурганских и показана возможность получения из них битумов, которые отвечают требованиям, предъявляемым к дорожным покрытиям.

Исходя из литературных и собственных экспериментальных данных, сделан проверочный расчет размеров окислительной колонны битумной установки при получении дорожных покрытий. Установлено, что диаметр колонны должен быть равен 3,2м, полезная высота колонны 16,31 м, часовой объём поступающего в колонну гудрона равен 37,48 м³/час.

Показано, что возможно увеличение производительности установки на 10% за счет добавления в гудрон тяжелого газойля каталитического крекинга без изменения размеров окислительной колонны действующей битумной установки.

ВЫВОДЫ

1. На основе анализа литературных источников отечественных и зарубежных авторов, а также собственных экспериментальных данных освещены вопросы повышения эффективности использования местного нового нефтегазоконденсатного сырья, обеспечения дальнейшего углубления их переработки за счет интенсификации и реконструкции существующих мощностей, внедрения новых безотходных технологий и улучшения качества выпускаемых нефтепродуктов, в частности битумов.

2. Определены основные параметры свойств битумов для дорожных покрытий: пенетрация, температура размягчения, индекс пенетрации, температуры хрупкости и стеклования, растяжимость, вязкость, реологические свойства, адгезия, плотность и др. Отмечается, что основным параметром битумоминеральных композиций для покрытия дорог является стабильность.

3. Охарактеризованы битумные установки для получения битумов: битумные установки непрерывного действия, битумная установка с периодически работающими кубами – окислителями, непрерывная действующая битумная установка без циркуляции продукта и непрерывно действующая битумная установка с циркуляцией продукта.

4. Отмечая, что битумоминеральные композиции являются одними из наиболее распространенных материалов, используемым в строительстве покрытий, определены физико-химические свойства тяжёлых Узбекистанских нефтей, в частности, Джаркурганских и показана возможность получения из них битумов, которые отвечают требованиям, предъявляемым к дорожным покрытиям.

5. Исходя из литературных и собственных экспериментальных данных, сделан проверочный расчет размеров окислительной колонны битумной установки при получении дорожных покрытий. Установлено, что диаметр колонны должен быть равен 3,2 м, полезная высота колонны 16,31 м, часовой объём поступающего в колонну гудрона равен 37,48 м³/час.

Показано, что возможно увеличение производительности установки на 10% за счет добавления в гудрон тяжелого газойля каталитического крекинга без изменения размеров окислительной колонны действующей битумной установки.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Идея национальной независимости. Основные понятия и принципы. Узбекистан 2000 г. 80 стр.
2. Модернизация страны и построение сильного гражданского общества наш главный приоритет. Доклад президента Республики Узбекистан Ислама Каримова на совместном заседании законодательной палаты и сената олий мажлиса Республики Узбекистана. Народное слово. 28.01.2010 г. № 19
- 3 Доклад президента Республики Узбекистан Ислама Каримова на заседании кабинета министров, посвященном итогом социально экономического развития страны в 2009 году и важнейшим приоритетам экономической программы на 2010 год. Народное слово. 30.01.2010 г. № 21
4. Гун Р.Г. Нефтяные битумы. М., Химия, 1973. 432 с.
5. Ахметова Р.С, Глозман Е.П. – Тр. БашНИИ НП, 1968, вып. 8, с. 187–193.
6. Колбин М.А., Васильева Р.В., Шкловский Я.А. – Тр. БашНИИ НП, 1973, вып. 11, с. 81–85.
7. Сергиенко С.Р., Таимова Б.А., Талалаев Е.И. Высокомолекулярные углеводородные соединения нефти. М., Наука, 1979. 269 с.
8. Битумные материалы / Под ред. А. Дж. Хойберга Пер. с англ. С.Ш. Абрамовича. М., Химия. 1974. Т. I, 248 с.
9. Колбановская А.С., Михайлов В.В. Дорожные битумы. М., Транспорт. 1973. 264 с.
10. Bituminous Materials / Ed. by A. J. Hoiberg. N.Y., 1985. Vol. 2, p11, 698 p.
11. Грудников И.В., Колесников Ю.А., Караматова А.Д. – Тр. БашНИИ НП, 1976. вып. 15, с. 56–59.
12. Руденская И.М., Руденский Л.В. Реологические свойства битумов. М., Высшая школа. 1987. 120 с.
13. Фрязинов В.В., Грудников И.Б. – Тр. БашНИИ НП. 1973, вып. 1,1, с. 45–58.

14. Abushihada A.M., Al-Farkh Y. *Industr. Eng. Chem., Prod. Res. Devel.*, 1979, vol. 18, N 3, p. 230–232.
15. Гун Р.Б., Шпунт М.И., Бирюлина Т.Г. – В кн.: *Новое в производстве улучшенных битумов*. М., ЦНИИТЭнефтехим, 1971, с. 30–33.
16. Грудников И.Б. – *Тр. БашНИИ НП*. 1981, вып. 20, с. 54–61.
17. Ахматова Р.С., Ивченко П.Г. – *Химия и технол. топлив и масел*, 1977, № 3, с. 26–29.
18. Багатуров С.А. *Основы теории и расчета перегонки и ректификации*. 3-е изд. М., Химия, 1974, 440 с.
19. Hainbach J.J., Rubero P.A. – *Oil and Gas J.*, 1978, vol. 76, N 12, p. 72–83.
20. Ахматова Р.С. и др. – *Нефтеперераб. и нефтехимия*, 1981, № 6, с. 10–11.
21. Худийдатова Л.Б. и др. – *Тр. БашНИИ НП*. 1980, вып. 19, с. 44–64.
22. Грудников И.Б. *Современная технология производства окисленных битумов*. М., ЦНИИТЭнефтехим. 1980, 54 с.
23. Идиатуллин Г.З. и др. – *Нефтеперераб. и нефтехимия*, 1972, № 11, с. 3–5.
24. Ахметова Р.С., Фрязинов В.В., Чернобривенко И.А. *Современное состояние производства и пути повышения качества битумов различного назначения*. М., ЦНИИТЭнефтехим. 1979. 50 с.
25. Грудников И.Б., Ямаева М.Ш. – *Тр. БашНИИ НП*, 1981, вып. 20, с. 38–43.
26. Грудников И.Б., Фрязинов В.В. *Современное оборудование битумных установок и пути повышения эффективности его эксплуатации*. М., ЦНИИТЭнефтехим, 1978, 60 с.
27. Белый Н.Н. и др. – *Тр. БашНИИ НП*. 1973, вып. 11, с. 121–129.
28. Пикалов В.Н. и др. – *Нефтеперераб. и нефтехимия*, 1973, № 6, с. 8–10.
29. Игнатов Э.М. – *Тр. БашНИИ НП*. 1973, вып. 11, с. 149–155.
30. Chelton H.M., Traxler R.N., Romberg J.W. – *Industr. Eng. Chem.*, 1989, vol. 51, N 11, p. 1353.
31. Bald J.S., Singh H. – *Rev. Inst. franc. petrole*, 1980, vol. 35, N 4, p. 715–724.
32. Фрязинов В., Грудников И. – *Нефтяник*, 1976, № 11, с. 15–16.
33. Бодан А.И. – *Тр. СоюзДорНИИ*, 1970, вып. 46, с. 48–54.

34. Фрязинов В.В., Грудников И.Б. – Химия и технол. топлив и масел, 1978, №2, с. 11–14.
35. Андриенко Г.М., Градов И.Л., Борисюк Е.Н. – Тр. БашНИИ НИ. 1973, вып. 11, с. 156–164.
36. Грудников И.Б., Фрязинов В.В. – Химия и технол. топлив и масел, 1978, №8, с. 8–11.
37. Банное П.Г. и др. – Нефтеперераб. и нефтехимия, 1977, №9, с. 14–10.
38. Левин А.И. и др. – Химия и технология топлив и масел, 1973, №3, с. 46–49.
39. Фрязинов В.В. и др. – Тр. БашНИИ НП, 1976, вып. 15, с. 28–31.
40. Егоров В.Д. и др. – Нефтеперераб. и нефтехимия, 1979, №6, с. 27–29.
41. Piroard H., Degoutte C. – Petrole inform. – Rev. petrol., 1980, N 1536, p. 39–41.
42. Mozes G. e.a. – Rora a uhlie, 1987, vol. 9, N 6–7, p. 171–175.
43. Баженов Ю.М. – Нефтеперераб. и нефтехимия, 1970, №10, с. 10–12.
44. Гун Р.Б. – В кн.: Новое в производстве улучшенных битумов. М., ЦНИИТЭнефтехим, 1971, с. 10–15.
45. Фрязинов В.В. и др. – Тр. БашНИИ НП, 1973, вып. 11, с. 101–110.
46. Гун Р.Б., Лебедева С.М., Головачева В.Л. – В кн.: Новое в производстве улучшенных битумов. МмЦНИИТЭнефтехим, 1971, с. 37–40.
47. Грудников И.Б., Колесников Ю.А., Лукерчик Л.М. – Тр. БашНИИ НП, 1976, вып. 15, с. 32–36.
48. Фомин И.И., Лаврентьев В.В. – Нефтеперераб. и нефтехимия, 1979, №12, с. 11–13.
49. Короткое П.И. и др. – Нефтеперераб. и нефтехимия, 1977, №1, с. 11–13.
50. Микодина М.Ф., Промокни Л.М., Кузьминых Р.В. – Тр. БашНИИ НП, 1973, вып. 11, с. 145–148.
51. Фрязинов В.В., Зенинский А.М., Грудников И.Б. – Тр. БашНИИ НП, 1976, вып. 15, с. 3–13.
52. Гун Р.Б. и др. – Химия и технол. топлив и масел, 1977, №7, с. 32–35.

53. Шабалина Л.П. и др. –Нефтеперераб. и нефтехимия, 1979, №12, с. 8–11.
54. А.С. 182562, РФ, 1975 г.
55. Самохвалов А.И. и др. –Нефтеперераб. и нефтехимия, 1981, №4, с. 9–11.
56. Корбетт Л.У. – Нефть, газ и нефтехимии на рубежом, 1979, №4, с. 134–139.
57. http://neftegaz.ru/tech_library/view/4296
58. <http://nefterussia.ru/ochistka-gaza>

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ

1. Камалова Д.Н., Тешабаева Э.У. Межмолекулярные взаимодействия в системе «битум + минералы» и повышение ее стабильности. Респ. межд. сборник ч. I, Ташкент, 2014, с. 91–92.
2. Камалова Д.Н., Тешабаева Э.У. Классификация и методы определения состава битума для дорожных покрытий. Труды XXIII – научно – технической конференции молодых ученых, магистрантов и студентов бакалавриата. 1 том, Ташкент, 2014, с. 56–57.

ПРИЛОЖЕНИЕ