

ПРОИЗВОДСТВО БИТУМОВ

ПЛАН ЛЕКЦИИ

1 Производство битумов

- Теоретические сведения
- Методы получения битумов
- Основные факторы процесса

2 Производство нефтяных пеков

3 Производство технического углерода (сажи)

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

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

1 Битумы применяются

- Около 75 % при строительстве дорожных асфальтобетонных покрытий
- Около 25% - при выполнении кровельных и изоляционных работ
- Покрытие полов и других поверхностей
- Пропитка бумаги

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

1 Элементный состав:

- Углерод 80-85 % масс.
- Водород 8-11,5 % масс.
- Кислород 0,2-4 % масс.
- Сера 0,5-7 % масс.
- Азот 0,2-0,5 % масс.

2 Компонентный состав (метод Маркуссона):

- 2.1 Масла (↓ твердость и t размягчения; ↑ испаряемость и текучесть)
- 2.2 Смолы (носители твердости, пластичности и растяжимости)
- 2.3 Асфальтены (продукты уплотнения смол)
- 2.4 Асфальтогеновые кислоты и их ангидриды

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

Марки битумов

Вязкие дорожные	БНД 40/60, БНД 60/90, БНД 90/130, БНД 130/200
Строительные	БН 50/50, БН 70/30, БН 90/10
Кровельные	БНК45/180, БНК 90/40, БНК 90/30
Изоляционные	БНИ-IV-3, БНИ-IV, БНИ-V

- Жидкие дорожные
- Хрупкие

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА БИТУМОВ

Пенетрация
При 0 и 25оС

Температура
размягчения

Дуктильность
(растяжимость)

Температура
хрупкости

Старение

Потеря массы после
прогрева
Изменение температуры
размягчения после прогрева

Адгезия
(прилипание)

Тепловые
свойства

Удельная
теплоёмкость
Коэффициент
теплопроводности
Температура

Индекс
пенетрации

Диэлектрические
свойства

вспышки
Удельная
электропроводность
Диэлектрическа
я
тангенс угла
диэлектрических потерь

Однородность
строения

ТЕМПЕРАТУРА ХРУПКОСТИ И ИНДЕКС ПЕНЕТРАЦИИ

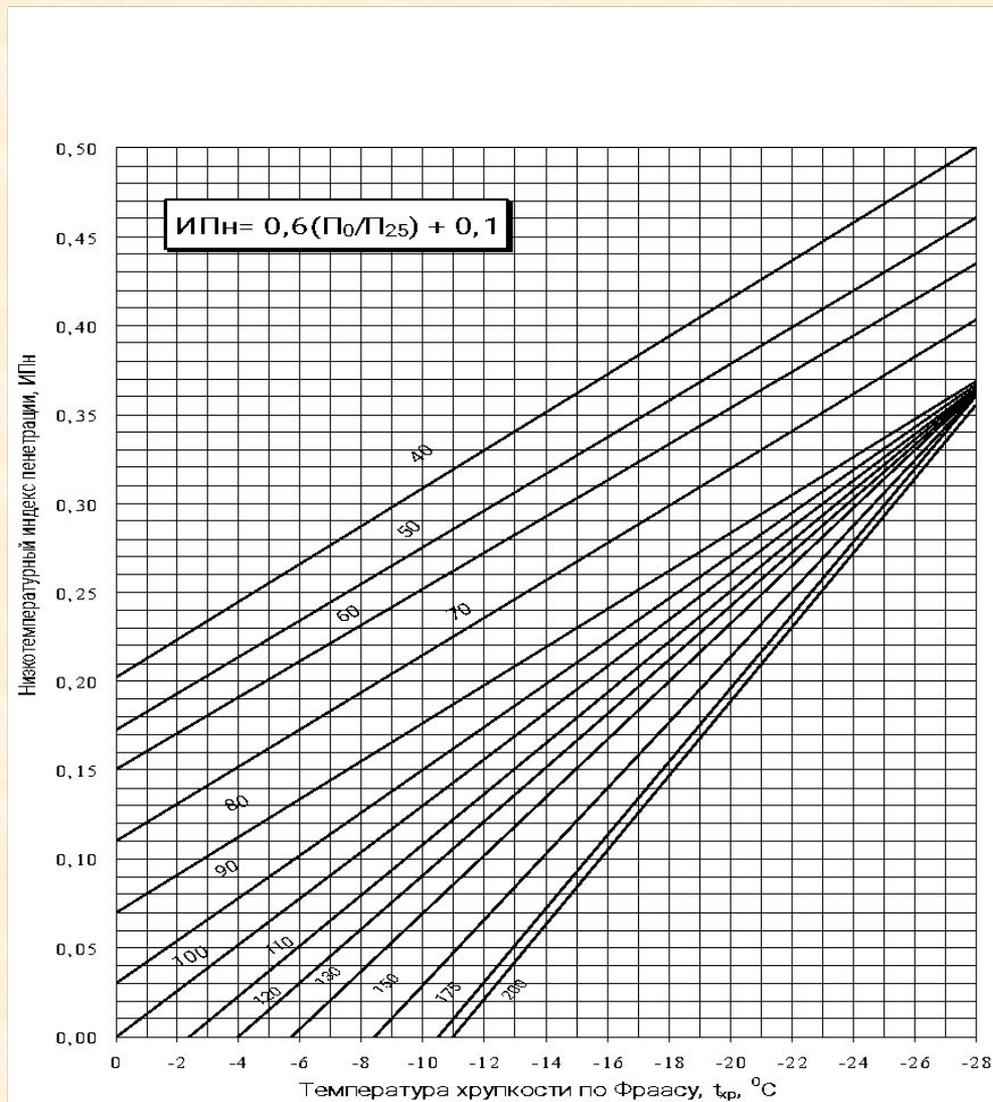
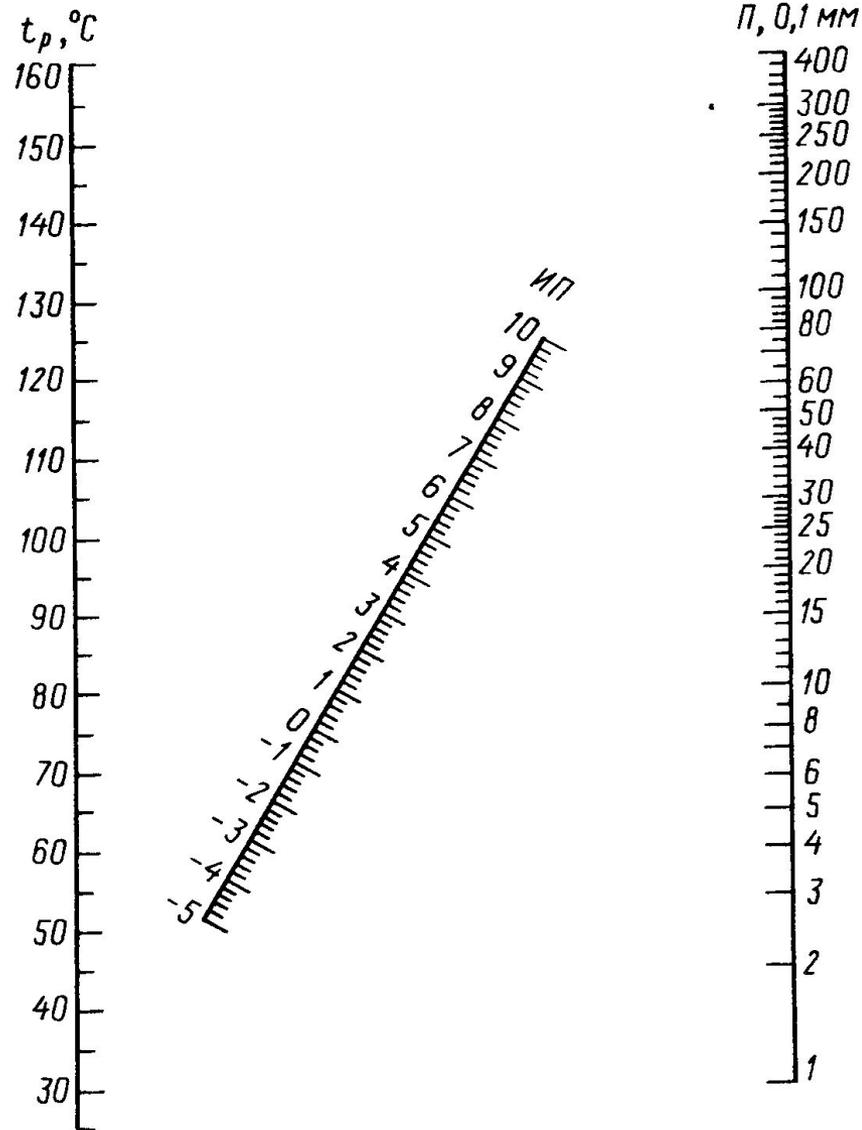
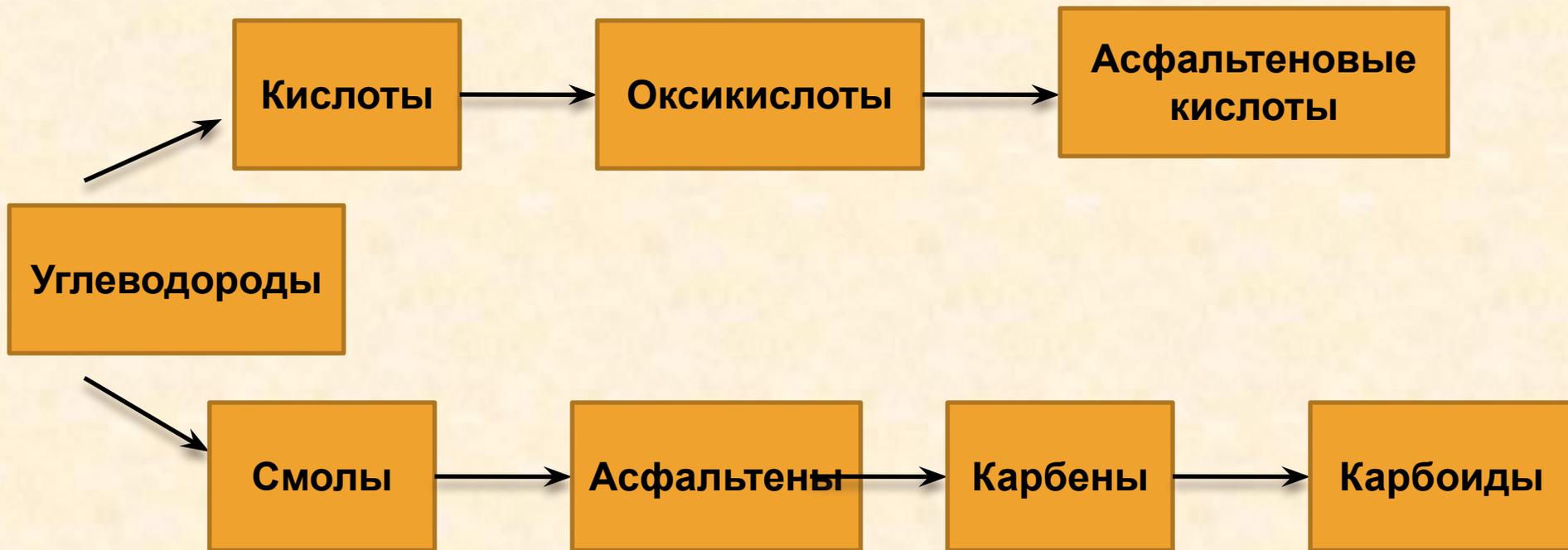


Рисунок - Номограмма для определения температуры хрупкости по Фраасу



ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

ХИМИЗМ БИТУМОВ



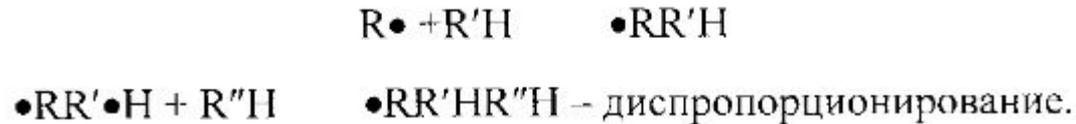
ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

Схема превращения при окислении сырья в битум следующая:

1) Процесс окисления:

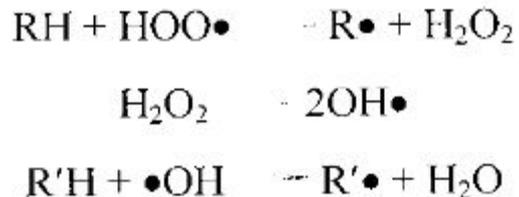
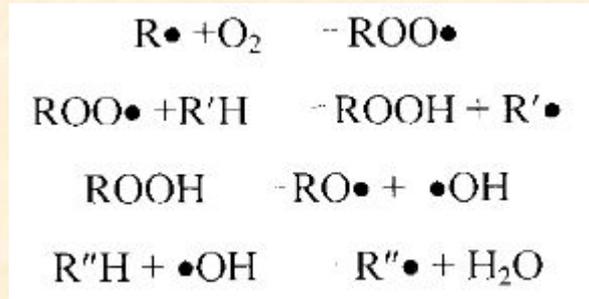


2) Взаимодействие образующихся радикалов с новой молекулой углеводорода приводит к получению устойчивых продуктов:



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

4) Продолжение цепи



$$K_0 = \frac{1}{\tau} \ln \frac{t_{p\tau}}{t_{po}}$$

МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ БИТУМОВ

- 1 Прямое окисление ТНО (окисленные битумы)
- 2 Глубоковакуумная перегонка высокосернистых высокосмолистых нефтей (остаточные битумы)
- 3 Компаундирование (компаундированные битумы):
 - асфальтов пропан-бутановой деасфальтизации с нефтяными остатками
 - переоxygenных (глубокоокисленных) битумов с исходным сырьём или другими ТНО и др.

ОСНОВНЫЕ ФАКТОРЫ ПРОЦЕССА

1 Качество сырья

- гудроны, полугудроны
- крекинг-остатки
- асфальты деасфальтизации
- экстракты селективной очистки масел и др.

ОСНОВНЫЕ ФАКТОРЫ ПРОЦЕССА

Подбором сырья можно получить окисленный битум различных свойств

1 Чем меньше масел: выше растяжимость, температура хрупкости и вспышки. Ниже теплостойкость и интервал пластичности. Снижается расход воздуха на окисление.

2 Чем больше парафиновых углеводородов, тем меньше растяжимость, повышается расход воздуха и время процесса. Допустимо до 3 % масс.

3 Парафино-нафтеновые являются разжижителями и пластификаторами. Улучшают свойства битума. Желательны до 10-12 % масс.

ОСНОВНЫЕ ФАКТОРЫ ПРОЦЕССА

2 Температура

Составляет 210-300 °С

С повышением температуры окисления выше 250 °С:

- *повышаются:* температуры размягчения и хрупкости.

- *снижаются:* пенетрация, растяжимость, теплостойкость и интервал пластичности.

ОСНОВНЫЕ ФАКТОРЫ ПРОЦЕССА

3 Давление

С повышением давления в зоне реакции:

- улучшается диффузия кислорода в жидкую фазу
- сокращается продолжительность окисления.

Дорожные битумы в реакторе колонного типа нецелесообразно получать при давлении не выше **0,4 МПа**.

ОСНОВНЫЕ ФАКТОРЫ ПРОЦЕССА

4 Расход воздуха

При небольшом расходе и более продолжительном времени окисления окисленный битум обладает низкой пенетрацией

При увеличении расхода воздуха до определенного предела при прочих равных условиях – пропорционально повышается скорость окисления, эффективность процесса повышается

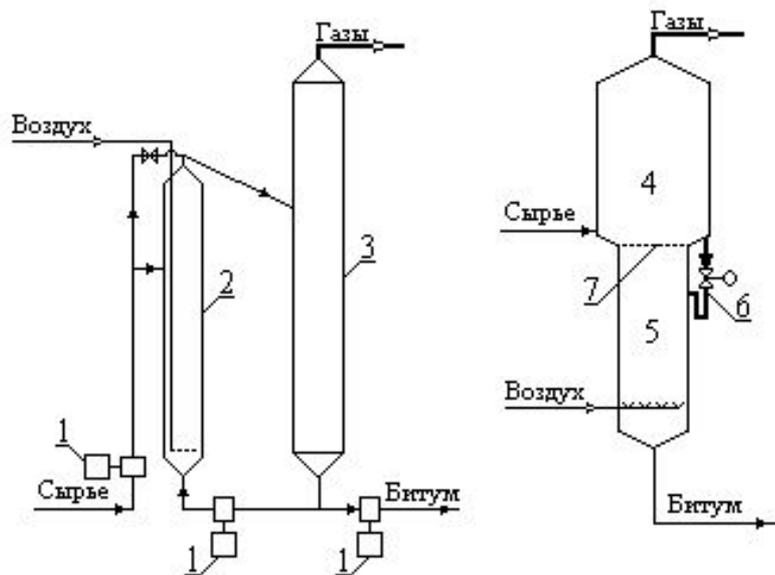
При дальнейшем увеличении расхода - ухудшается степень использования кислорода воздуха и снижается эффективность процесса

Для получения битума с повышенными значениями пенетрации и теплостойкостью целесообразно увеличивать скорость подачи сжатого воздуха.

ПРОИЗВОДСТВО БИТУМОВ

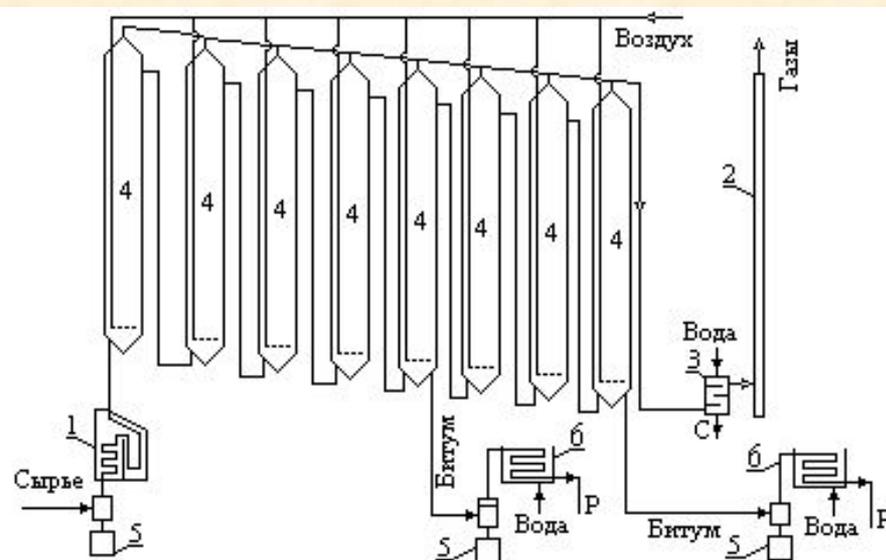
- 1 Окислительная колонна – для производства дорожных битумов
- 2 Трубчатый реактор – для производства строительных битумов
- 3 Куб

ПРОИЗВОДСТВО БИТУМОВ



Принципиальная схема окисления: А) в заполненной колонне с отдельной секцией сепарации и откачки битума из секции сепарации; Б) окислительная колонна с квенчинг секцией.

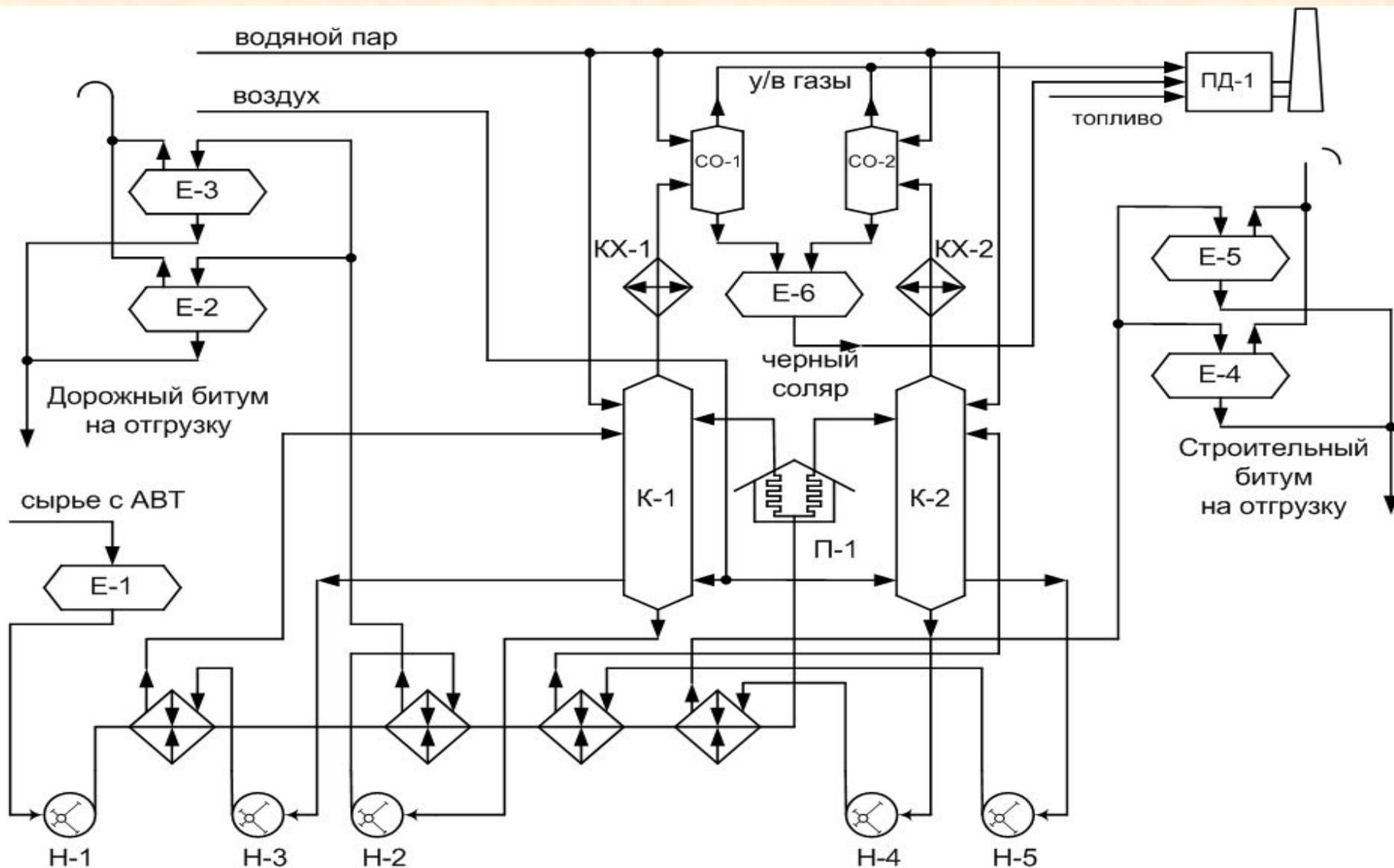
1- Насосы; 2-Первая колонна (зона реакции); 3-Вторая колонна (зона сепарации) 4-Секция квенчинга и сепарации; 5-Секция окисления; 6-Переток с регулирующим клапаном и гидравлическим затвором; 7 - Разделительная тарелка.



Принципиальная технологическая схема непрерывной битумной установки с кубами - окислителями

1 - Печь; 2 - Вытяжная труба; 3 - Конденсатор смешения; 4 - Кубы - окислители; 5 - Насосы; 6 - Холодильники. С - Сконденсированные продукты, Р - Раздаточники.

ПРОИЗВОДСТВО БИТУМОВ



ПРОИЗВОДСТВО БИТУМОВ

Для получения высококачественных битумов предусматривается

- анализ и подготовка сырья битумного производства для стабилизации его качества
- блок компаундирования готовой продукции для производства широкого ассортимента продукции

Это обеспечит:

- всесезонность функционирования производства
- рациональность использования энергоресурсов
- высокое качество продукции и его стабильность
- гибкость при производстве битумных материалов по требованию потребителя или перспективной продукции

ПРОИЗВОДСТВО НЕФТЯНЫХ ПЕКОВ

ПРОИЗВОДСТВО НЕФТЯНЫХ ПЕКОВ

Пек представляет собой битуминозный материал черного или бурого цвета с блестящим раковистым изломом. При нормальных условиях – обычно твердое вещество, а при нагревании выше температуры размягчения переходит в вязкотекучее состояние

КЛАССИФИКАЦИЯ ПЕКОВ

- **Связующие**, применяемые при изготовлении самообжигающихся или обожженных анодов, графитированных электродов, электроугольных изделий и конструкционных материалов на основе графита
- Пеки **пропитывающие**
- **Брикетные** пеки – связующие (для частичного брикетирования углей перед их коксованием, литейных коксобрикетов, коксобрикетов для цветной металлургии)
- Пеки **волокнообразующие** (для производства углеродных графитированных волокон)
- **Специальные** пеки (для производства наноматериалов)
- Пеки как **сырьё для коксования**

ПРОИЗВОДСТВО НЕФТЯНЫХ ПЕКОВ

Крупномасштабный потребитель пеков –
производство анодов и графитированных электродов

Основные функции – связующее и спекающее.

- на стадиях смешения и прессования он связывает частицы твердого наполнителя и обеспечивает массе определенные пластические и прессовые свойства;

- на стадии обжига пек проявляет свои спекающие свойства за счет образования прочной коксовой связи

ПЕКИ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ СПЕКАЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ КЛАССИФИЦИРУЮТСЯ

- **Пеки, полученные без использования процессов деструктивной переработки нефти** (остаточные битумы, асфальты).
- **Пеки на основе деструктивной переработки нефти**, позволяющие осуществить частичную замену хорошо спекающихся углей в шихтах коксования (продукты висбрекинга, термического крекинга, окисленные крекинг-остатки, продукты гидрирования углей)
- **Сверхактивные спекающие добавки** (каменноугольные пеки, пеки, полученные из продуктов пиролиза и в процессах термополиконденсации нефтяного сырья)

СЫРЬЕ ПРОЦЕССА ПЕКОВАНИЯ

Остатки прямой перегонки:

- мазуты,
- полугудроны,
- гудроны.

Битумы

Остатки термического крекинга, висбрекинга,

Тяжелая смола пиролиза

ПРОИЗВОДСТВО НЕФТЯНЫХ ПЕКОВ

Основные показатели качества пеков

- Температура размягчения (50-90 °С)
- Плотность (1250 кг/м³)
- Вязкость
- Выход летучих (57-64 % масс.)
- Коксовый остаток
- Групповой химический состав (мальтены, асфальтены, карбены, карбоиды)
- Содержание серы
- Содержание золы
- Содержание влаги

ПРОИЗВОДСТВО НЕФТЯНЫХ ПЕКОВ

Процесс ведут при относительно низкой температуре ($t = 360-420\text{ }^{\circ}\text{C}$) и пониженном давлении ($P = 0,1-0,5\text{ МПа}$).

Продолжительность термолиза до 10 ч.

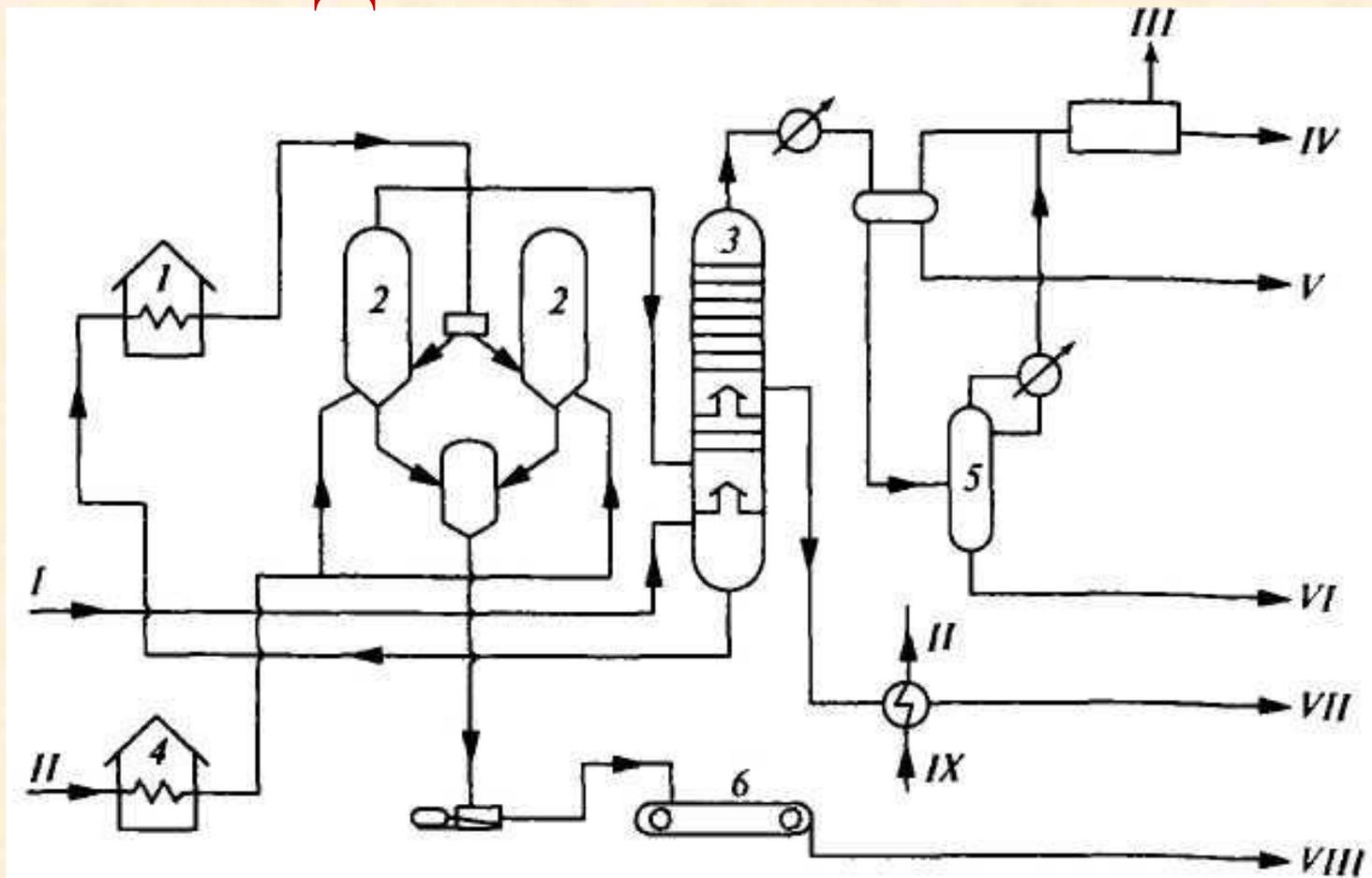
По аппаратурному оформлению аналогичен УЗК.

Температура подачи водяного пара $600\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Получают 30% пека, 14% нефти, 50% газойлей.

Процессы получения пеков осуществляются в основном периодическим способом

ПРОИЗВОДСТВО НЕФТЯНЫХ ПЕКОВ



I - печь; **2** - реакторы; **3** - фракционирующая колонна; **4** - перегреватель ВП; **5** - колонна отпарки стоков; **6** - транспортер-рыхлитель.

I - сырье (гудрон); **II** - пар; **III** - H₂; **IV** - топливный газ; **V** - газойль (на гидроочистку); **VI** - сточные воды на очистку; **VII** - тяжелый газойль; **VIII** - пек; **IX** - вода

ПРОИЗВОДСТВО ТЕХНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА

ПРОИЗВОДСТВО ТЕХНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА (САЖИ)

- Высокодисперсный углерод
- Температура – 1200-2000оС
- Термолиз тяжелого высокоароматизированного дистиллятного сырья
- Низкое давление
- Малое время контакта

ПРОИЗВОДСТВО ТЕХНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА (САЖИ)

Потребители технического углерода

- Шинная и резино-техническая промышленность (90% потребления)
- Пластмассы
- Электротехническая
- Лакокрасочная
- Полиграфическая промышленности

ПРОИЗВОДСТВО ТЕХНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА (САЖИ)

Сырье – с высоким содержанием полициклоароматических (ПЦА) углеводородов с короткими боковыми цепями

Ограниченное содержание парафино-нафтеновых углеводородов, серы, асфальтенов, мехпримесей

Индекс корреляции (ИК) – 120-130

Сырье классифицируется

- высокоиндексное (ИК больше 120),
- среднеиндексное (ИК=110-120),
- низкоиндексное (ИК=90-110)

ПРОИЗВОДСТВО ТЕХНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА (САЖИ)

Способы производства

П - печной

Т - термический

Д - диффузионный

Основной показатель качества технического углерода (сажи) – удельная поверхность (м²/г), также – адсорбционная способность, содержание летучих, серы, зольность и др.

активный	S больше 65 м ² /г
полуактивный	S=30-50 м ² /г
малоактивный	S менее 25 м ² /г

ПРОИЗВОДСТВО ТЕХНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА (САЖИ)

Основной аппарат – циклонный реактор (с форсунками тонкого распыления)

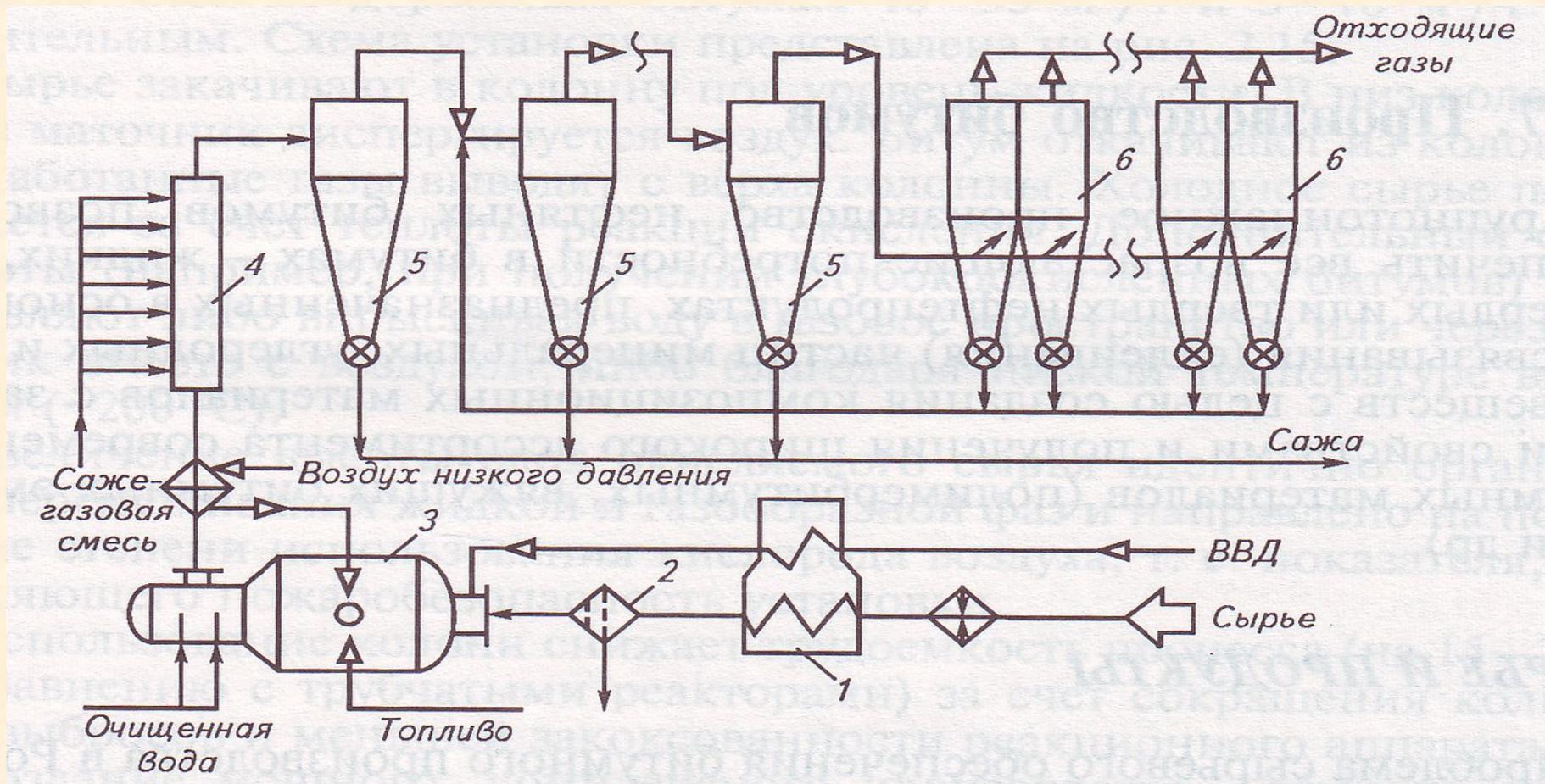
Процессы в реакторе

Сгорание топлива (или части сырья) и создание требуемой температуры

Разложение сырья с образованием технического углерода

Охлаждение сажегазовой смеси с предотвращением побочных процессов

ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА ПРОИЗВОДСТВА ПЕЧНОЙ САЖИ



1 – змеевик беспламенного подогревателя, 2 – фильтр тонкой очистки сырья, 3 – циклонный реактор, 4 – холодильник-ороситель, 5 – циклоны, 6 – рукавные фильтры для удаления сажи