

Новые возможности получения вяжущих материалов

Л. Н. Шкарупта, В В Даниленко, Л. А Тищенко

Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины,
Украина, 02094, Киев, ул. Мурманская, 1; факс: (044) 573-25-52

Приведены результаты создания оригинальных рецептур вяжущих материалов из остаточных продуктов и отходов нефтепереработки. На модельных установках исследованы режимы получения вяжущих материалов в аппаратах с турбулентным и супфквитационным смешением. Определены их оптимальные рецептуры и разработаны способы получения. Создана математическая модель суперквитационного смесителя и разработан метод инженерного расчета. Показана возможность получения композиционных вяжущих материалов методом компаундирования с использованием суперквитационных смесителей на Кременчугском и Дрогобычском нефтеперерабатывающих заводах

Промышленное и дорожное строительство, коксохимия, другие отрасли испытывают острую потребность в высококачественных вяжущих материалах. Их дефицит компенсируют использованием высокотоксичных каменноугольных и сланцевых смол, дегтей, а также битумов, получаемых методом бескомпрессорного окисления непосредственно в строительных организациях. В то же время имеется целый ряд остаточных, побочных и некондиционных нефтепродуктов и отходов, которые пока не находят квалифицированного применения (нефтяные гудроны, экстракты селективной очистки масел, асфальты деасфальтизации, нефтяные шламы, кислые гудроны и пр.). Только небольшое их количество используют при получении битумов [1, 2]. Отмеченное во многом объясняется несовершенством существующих технологических процессов. Значительные сдвиги в производстве вяжущих материалов возможны за счет расширения сырьевой базы создания композиций, включающих в себя упомянутые выше ингредиенты, и интенсификации процессов с помощью суперквитазирующих аппаратов [3]. В суперквитазирующих гидродинамических смесителях обеспечивается высококачественное смешение вязких сред и высокоэнергетическое кавитационное воздействие на реакционные процессы, смыкание кавитационной каверны, образующейся в таком смесителе при обтекании рабочего органа жидкостью, происходит за его пределами, чем предотвращается кавитационное разрушение. Обработка исходных компонентов в режимах жесткой гидродинамической кавитации (относительная длина каверны $l^* = 1,5-2,5$) приводит к образованию свободных радикалов, уменьшает индукционный период, ускоряет в целом весь процесс окисления.

Для выявления рациональных рецептур была создана модельная установка (трехлопастный винт; $r\varphi =$

$=22,5$ мм; $B/t = 1,8$; $H/O = 1,2$), реализующая при скорости вращения крыльчатки $80-140$ с⁻¹ устойчивые кавитационные режимы, и изучена возможность получения композиционных вяжущих с использованием нефтяного и кислого гудронов, экстрактов от очистки масел, окисленных битумов, петролатума Дрогобычского и Кременчугского нефтеперерабатывающих заводов (НПЗ).

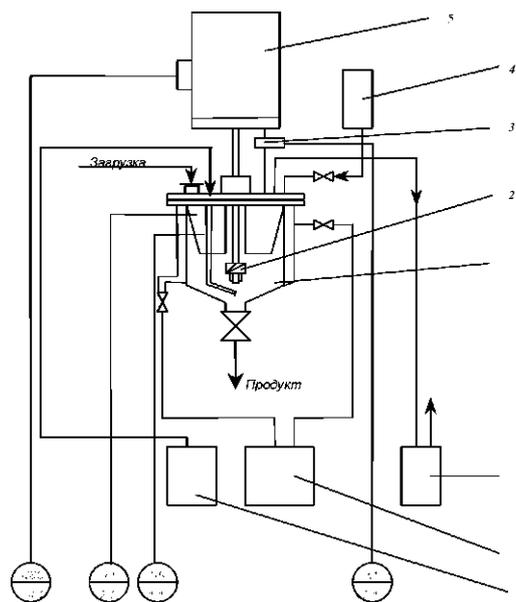


Рис. 1. Схема модельной установки: 1 - реактор, 2 - супфквитационный винт, 3 - датчик оборотов, 4 - мерник, 5 - электродвигатель, 6 - вакуумный насос, 7 - термостат, 8 - компрессор; 1-1 - контроль температуры, 2-1 - контроль давления, 3-1 - контроль оборотов, 4-1 - регулирование оборотов мешалки

Установлено, что при использовании продуктов Дрогобычского НПЗ (табл.1) управление пенетрацией вяжущих за счет введения кислого гудрона

Таблица 1. Характеристики вяжущих материалов на основе продуктов Дрогобычского НПЗ

Масс%а д%л к%мп%гент%з, %				Темпера- тЗра разм г- чени и°С	Пенетра- ци ии1 мм	Раст жи- м%Стьисм	ТемператЗра хрЗпк%стии°С	Адгези п% %5разц3 № 2
Битум 70/30	ГЗдр%Н	Кислый гЗдр%i	Талл%- вый пек					
100,0				74,0	20	3,5		
	100,0		-	49,0				Не выд.
70,0	30,0	-	-	54,0	40	7,8	-	
50,0	50,0	-	-	54,5	85	14,0	-29	
45,0	55,0	-	-	49,0	100	18,0	-	
45,0	55,0	-	-	49,0	80	19,5	-25	
40,0	60,0	-	-	49,5	105	14,5	-	
30,0	70,0	-	-	52,0	-	-	-	
40,0	60,0	-	-	49,0	170	-	-18	
20,0	80,0	-	-	52,0	-	-	-	
25,0	73,0	1,0	1,0	49,0	73	-	-21	Выд.
24,7	72,1	2,2	1,0	54,5	-	-	-	
24,4	72,7	2,0	0,9	52,5	60	-	-27	
19,9	79,6	0,5	-	51,5	275	-	-	Не выд.
19,8	79,2	1,0	-	49,0	125	13,5	-	Выд.
19,7	78,8	1,5	-	50,5	80	-	-	
19,6	78,3	2,1	-	51,0	70	11,0	-	
19,4	77,4	1,1	2,1	49,0	110	12,5	-	
19,6	77,4	1,0	2,0	48,0	115	14,0	-25	
19,0	76,0	1,0	4,0	49,0	105	13,2	-23	
19,3	77,3	1,4	2,0	53,0	70	10,0	-	
14,8	84,2	1,0	-	48,0	114	12,5	-30	
14,7	82,3	1,0	2,0	48,0	130	11,6	-	
18,9	75,8	1,5	3,8	49,5	80	-	-	

Примечание. Не выд. — не выдерживает. Выд. — выдерживает.

возможно лишь в ограниченных пределах при достаточно жестких требованиях к глубине отбора дистиллятных фракций, оправдано введение определенных количеств строительного битума и таллового пека. В связи с высоким содержанием парафинов большинство образцов обладает низкой дуктильностью. Рост растяжимости наблюдается при длительном нагреве вяжущего материала, содержащего кислый гудрон, однако и в этом случае величина дуктильности не превышает 20 см (45 % битума, 50 % гудрона). Основная часть композиций, содержащих кислый гудрон, имела хорошую адгезию к мрамору. Существенно улучшает адгезию вяжущего введение

в его состав 2 % таллового пека. Дальнейшее увеличение его массовой доли до 4 % не оказывает заметного влияния на адгезию, но несколько снижает температуру хрупкости.

Выполненные исследования позволили определить оптимальные рецептуры вяжущих материалов, (табл. 2 и 3) и разработать постоянные технические условия.

Изучено влияние кавитационного воздействия при получении вяжущих окислением. Установлено, что при числе кавитации 0,13-0,22 и скорости подачи воздуха 100 ч⁻¹ процесс окисления завершается за 0,5-0,7 ч, а при расходе воздуха 200 ч⁻¹ - за 0,3 ч.

Таблица 2. Характеристика оптимальных составов композиционных дорожных вяжущих материалов (КВ) на основе продуктов Дрогобыльского НПЗ, являемых жомпаунд, рован, емя

Масс% за д%і к%мп%іен%зи%					Темпер=23- р=р=м г- чени °С	Пене2р=ци при 25 °С и 0и№ам	Темпер=23р= р3пк%с2и °С	М=рк= КВ
Би23м 70ь30	ГЗдр%н 1р=49 °С	ГЗдр%н гр=43 °С	Кислый гЗдр%i	Т=лл%вый пек				
№и0	80и0	—	№и0	№и0	50	№85	—37	№0ы200
37и0	—	60	№и0	2и0	5№	№90	—39	№0ы200
22и0	75и0	—	№и0	2и0	5№	№20	—35	90ы№0
36и0	—	60	2и0	2и0	54	№27	—34	90ы№0
38и0	—	58	2и0	2и0	55	№№5	—33	90ы№0
24и0	72и0	—	2и0	2и0	53	70	—27	60ы90
35и0	—	60	3и0	2и0	57	73	—24	60ы90

Примечание. Сцепл ем%с2ь (=гези) к мр=i%>3 п% %бр=цз № 2 — выдержив=е2.

Таблица 3. Оптимальные составы вяжущих на основе сырья Кременчугского НПЗ

Асф=ль2%ф экс2р=2н= смесь	ГЗдр%н	Кислый гЗдр%i	Пе2р%ф л=23м	Пене2р=ци при 25 °С и 0и№мм	Темпер=23р= р=м гчэф ни и °С	Р=с2 жиф м%с2ь см	Темпер=23р= эр3пк%с2и °С	М=рк= в ж3щег% КВАГУ
60	37,5	0,5	2	220	44	—	-23	200/300
62	35,0	1,0	2	165	46	65	-21	130/200
67	30,0	1,0	2	105	48	60	-17	90/130
75	21,0	2,0	2	70	51	52	-15	60/90

Другими словами, кавитационное воздействие приводит к сокращению продолжительности процесса в 20-30 раз. Дальнейшее увеличение скорости подвода воздуха оказывает обратное действие - возрастает уровень газификации суперкаверн.

Следует отметить, что даже непродолжительная кавитационная обработка в течение 1-10 с радикально уменьшает продолжительность индукционного периода и в целом сокращает время окисления с 8-10 до 5-6 часов.

Исходя из разработанных рецептов получения композиционных вяжущих материалов [5-10], найденных последовательности введения ингредиентов, температуры и времени синтеза, с учетом существующих на заводах оборудования и коммуникаций, были разработаны и освоены технологические схемы получения композиционных вяжущих асфальтогудронных для дорожного строительства (КВАГУ) и для брикетирования угля (КВАГУ-Б) на Кременчугском НПЗ (рис. 2) и композиционных вяжущих (КВ) на Дрогобычском НПЗ (рис. 3), ключевыми элементами которых являются суперкавитационные смесители.

Произведено более 5000 т вяжущего материала КВ и около 40000 т вяжущих материалов КВАГУ и КВАГУ-Б.

Устройство суперкавитирующего смесителя с неподвижным (статическим) рабочим органом, установленного на Дрогобычском НПЗ, показано на рис.4 (а, б).

Предпринята попытка расчета суперкавитирующего смесителя. За основу взята теория стационарного двумерного суперкавитационного течения через решетку лопаток произвольной формы, развитая О. Фуруйя [4].

Приведенные ниже соотношения базируются на общем замысле этой теории, но они адаптированы к конкретным условиям получения вяжущих материалов и свободны от неточностей и опечаток текста статьи О. Фуруйя (упущена мнимая единица в выражении переменной годографа $so(i)$, неверно указана область ξ в формуле преобразования физической плоскости в $\hat{\xi}$ -плоскость), а также его последователей (различие между установочным углом и углом наклона контура, ошибка определения $\hat{\xi}$ как действительного числа и пр.)

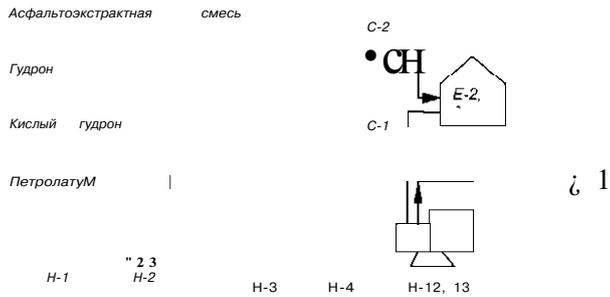


Рис. 2. Схема получения композиционных вяжущих материалов КВАГУ на Кременчугском НПЗ

Кислый гудрон

Талловый пек

Битум строительный^

Гудрон

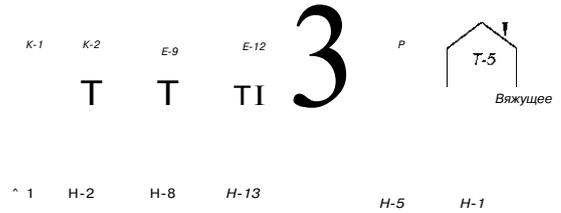


Рис. 3. Схема получения вяжущих материалов компандированием на Дрогобычском НПЗ

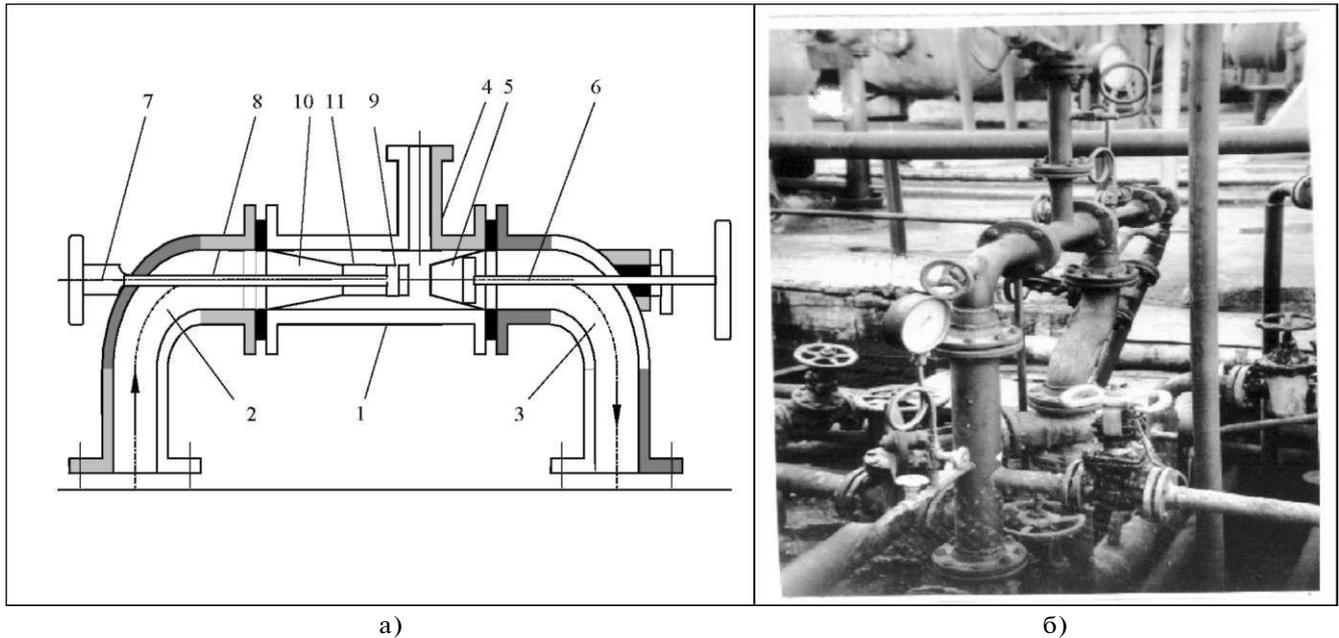


Рис. 4. Суперкавитационный смеситель а - суперкавитационный смеситель в сборе: 1 - корпус, 2 - вход, 3 - выход, 4 - эжекционный вход, 5 - диффузор, 6 - регулировочный винт, 7 - ввод в зону кавитации, 8 - полая ступица, 9 - суперкавитирующая крыльчатка, 10 - конфузор, 11 - цилиндрический рабочий участок; б - суперкавитационный смеситель, установленный на Дрогобычском НПЗ

$$V = A \cdot 8 \Pi \cdot 5 I a^{\wedge}$$

$$\Delta / (\dots) + A^2 - 2 \xi' A 8 I \Pi 8$$

$$\xi' - A 8 I \Pi 8 I a \xi'$$

$$+ A - 2 \xi A 8 I \Pi 8$$

$$\xi - A 8 I \Pi 8 a \xi$$

$$\frac{1 \Pi (i + \dots / \Pi^2)}{\dots} = \dots + \Pi P_2 \Pi \frac{\Phi_1 + \Phi_2}{2}$$

$$x \frac{\ln(i + a/U^2)}{A \cos S} J_a V(+I - B) (;') + A - 2 A \sin S \quad d ;$$

$$+ - A \cos S J^{-1} ; + A - 2; A \sin S \quad + A \cos S \quad () + A - 2; A \sin S$$

$$^a \wedge VIT^{\wedge / U^2} A A \cos \beta s f_{-} \quad \wedge \quad - a 1 = 0;$$

$$^b V(+1) - b) ()^2 + A - 2; A \sin S$$

$$r \quad I \text{---} I \Phi i + \Phi 2 \quad \frac{\ln(1 + a / U_c^2)}{c^2 o} \sim S \sim r \quad d ;$$

sin s

$$- A \cos S J^{-1} A \sqrt{+} D(B; \quad A \cos \quad +$$

$$(F + A - 2; A \sin S \quad V(+1) - ;') () + A - 2; A \sin S$$

$$+ - \frac{\ln(i + a/U^2)}{A \cos S} f \quad + V^p i^p 2^{i^i} \quad \frac{\phi_1 + \phi_2}{2} \quad x$$

$$x \quad \frac{\ln(i + c/U^2)}{A \cos S} ; - A \sin S I d ;$$

$$V(+i - b) (;') + A - 2; A \sin S$$

$$\beta i ; - A \sin S V \quad ; - A \sin S | d ;$$

$$V(+1) - d (')^2 + A - 2; A \sin S \quad J \quad +$$

$$' + i)(b - ;') | (;') + A - 2; A \sin S$$

$$+ \quad \frac{\ln(V1 + a / U^2)}{J} ; ' - A \sin S] d ;$$

$$^b V(V + 1)(; ' - b) (O' + A - 2; A \sin S \quad \ln U^2 = 0;$$

$$\beta \quad \frac{\ln(V1+a / U^2)}{2/(a+1)(a-b) + (a+1) + (a-b)} + \ln \frac{1+b}{(c+1)(c-b) + (c+1) + (c-b)} +$$

$$\frac{n}{2} \arcsin \frac{1-b}{1+b} \frac{1-b}{1+b} \frac{\beta d}{+ ;') (b - ;')} \quad a^2 = 0 ;$$

$f^4 = s(-1) - S = 0; s(\epsilon) = -Jh(\xi', a, b, c, U_2(a_2)) \cdot k(\xi', A)d\xi'$, где при $-1 < \xi < b$

$$h(\xi', a, b, c, U_2(a_2)) = -u^{\epsilon} P\{-i^m(\xi)\} \exp-$$

$$x \ln + \arcsin^{(1+\epsilon)(a-b)} \frac{M^{\epsilon-b}(1+a)}{(\epsilon-a)(1+b)} + \arcsin^{(1+\epsilon)(c-b)} \frac{b}{(c-\epsilon)(1+b)} +$$

$$+ \frac{1+\epsilon}{(b-\epsilon)} \cdot \frac{K O}{d \xi'} \cdot 2Vb \sqrt{(1+\epsilon)(b-\xi) + \xi(b-1) + 2b} - \xi(1+b)U^2$$

$$k I \xi, A \frac{dW}{d \xi \cos S} \xi - A \sin S$$

$$f_s \frac{d \cos S \ln \frac{A+c^2-2cA \sin S}{A+a^2-2aA \sin S} + \Phi \sin S}{d[\sin(a^1+y) - U^2 \sin(a^2+y)]} = 0.$$

Здесь: A- коэффициент в конформном отображении; a, B, c - координаты на оси ξ ; δ - длина смоченной части профиля, отсчитываемая от верхней точки начала каверны; δ - полная длина смоченной части профиля; u^2 - скорость потока на бесконечности за решеткой; a^1 и a^2 - углы потока на бесконечности перед и за решеткой; ρ - угол наклона профиля лопатки; γ - установочный угол; δ - установочный угол решетки в плоскости потенциала;

$$p^1 = \sqrt{A + 2A \sin S + 1}; p^2 = \sqrt{A - 2A \sin S + b^2};$$

$$\Phi^1 = \arctg \frac{A \cos S}{1 - A \sin S + 1}$$

$$\Phi^2 = \arctg \frac{A \cos S}{1 - A \sin S - b^2} \text{ при } A \sin S > b$$

$$\text{и } \Phi^2 = \arctg \frac{A \cos \gamma}{1 - A \sin S - b}$$

при $A \sin S < b$.

Численный анализ полученной модели представляет серьезные трудности, и с момента опубликования основополагающей работы О. Фуруйи нам не удалось найти ни одной работы, описывающей вычислительную процедуру. Блок-схема расчета представлена на рис. 5.

Получение вектора решений (a, b, c, A и a^2) методом Ньютона-Канторовича (блок МНК) - процесс итерационный, его окончание контролируется подпрограммой SOLVE, в которой отслеживается выполнение абсолютной и относительной точности результата путем сравнения значений на текущем и предыдущем шагах вычисления. Если хоть одна из погрешностей (абсолют-

ная или относительная) превышает заданное значение, программа возвращается на блок исходных данных для корректировки шага итерации. Переход на подпрограмму SOLVE осуществляется только в случае невырожденности матрицы коэффициентов системы нелинейных уравнений, которая проверяется в подпрограмме DECOMP. При выполнении заданной точности программа переходит в блок RESSKW, где всем x_i ставятся в соответствие физические переменные, и формируется корректный вывод результата. Правые части уравнений вычисляются подпрограммой РСНУ.

Определенные трудности имеют место при численном решении интегралов, входящих в уравнения математической модели. Показана целесообразность представления зависимости $P(\xi)$ в виде полиномов 3-го порядка для трех интервалов $[-1, t > i]$, $[b^2, b^2]$, $[b^2, b]$ и преобразования путем соответствующих замен к

выражениям, имеющим особенности вида
Тогда решение сводится к вычислению двух интегралов, один из которых вычисляется с помощью разложения в окрестности $s (s \ll k)$, а другой - с помощью стандартной подпрограммы DGAUS:

$$I = \int_{-1}^t \frac{Vx}{\sqrt{-94514j^2 + 135^4 + 954^v}} + \int_{b^2}^b \frac{Vx}{\sqrt{-94514j^2 + 135^4 + 954^v}} + \int_{b^2}^b \frac{Vx}{\sqrt{-94514j^2 + 135^4 + 954^v}}$$

Например, третий интеграл в выражении для Γ^1 преобразуется к виду, имеющему особенность $1 / \sqrt{x}$ путем замены $x = B - \xi$.

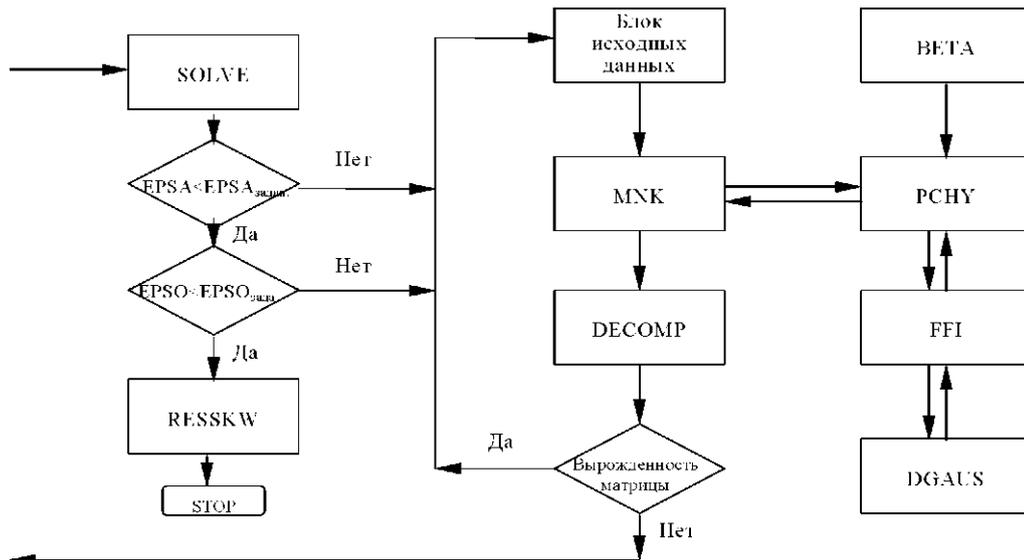


Рис. 5. Блок-схема решения математического описания суперкавитационного смесителя

При этом

$$f(x) = (b - x - A \sin 5) - (b - x + 1)^{-V2} x$$

$$(b - x)^2 - A - 2(b - x)A \sin 8$$

Интегралы вычисляются подпрограммой FFI, которая, в свою очередь, вызывает стандартную подпрограмму DGAUS.

В блоке исходных данных задается вектор начального приближения X^0 , (каждому x_i ставится в соответствие физическая величина a_0, b^0, c^0, A^0, a^0) вектор начального отклонения H^0 , который изменяется в ходе решения системы в зависимости от точности на каждом шаге итерации. Исходными данными являются также значения переменных, необходимые для решения системы нелинейных уравнений ($h, k, n, EPSA, EPSO$), вычисления интегралов (e^b, e^2, s^3, e^4), а также технологические параметры (y, δ, a, S, d).

Отдельным блоком (BETA) предусмотрено формирование зависимостей $p = P(\hat{\cdot})$ и $p = P(x)$.

С помощью математической модели было определено число кавитации (a), отвечающее наиболее благоприятным технологическим режимам ($k \sim 2$), оценена скорость потока реагентов, приводящая к режимам суперкавитации (~ 12 м/с). Экспериментально возникновение кавитационного шума идентифицировали при скорости 9-11 м/с. Удовлетворительное совпадение приведенных результатов свидетельствует о возможности использования разра-

ботанной процедуры расчета для оценки параметров суперкавитационного смесителя.

Таким образом, используя предложенные рецептуры и технологические процессы, из остаточных, побочных и некондиционных продуктов нефтепереработки можно получать высококачественные вяжущие материалы различного назначения. Результаты работы положены в основу создания промышленных процессов получения вяжущих материалов на Кременчугском и Дрогобычском нефтеперерабатывающих заводах.

Литература

1. Фролов А. Ф., Титова Т. С., Аминов А. И., Билобров П. И., *Химия и технология топлив и масел*, 1987, (1), 7.
2. Печеный Б. Г., *Битумы и битумные композиции*, Москва, Химия, 1990.
3. Немчин А. Ф., Сергеев Г. И., Мачинский А. С., *Суперкавитирующие аппараты. Обзорная информация*, Вып.5, Москва, ЦНИИТЭнефтехим, 1988.
4. Фуруйя О., *Труды американского общества инженеров-механиков*, 1975, 4, 129.
5. А.с. 1231063 СССР, *Бюл. изобрет*, 1986, (18).
6. А.с. 124407 СССР, *Бюл. изобрет*, 1986, (20).
7. А.с. 1529200 СССР, *Бюл. изобрет*, 1990, (4).
8. А.с. 1782981 СССР, *Бюл. изобрет*, 1992, (47).
9. Патент Украины 16 899, *Бюл.*, 1997 (4).
10. Патент Украины 22 163 А, *Бюл.*, 1998 (2).

Поступила в редакцию 24 февраля 2000 г.

Нові можливості одержання в'язучих матеріалів

Л. М. Шкарапута, В. В. Даниленко, Л. А. Тищенко

*Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України
Україна, 02094, Київ, вул. Мурманська, 1. Факс: (044) 573-25-52*

Наведено результати створення оригінальних рецептур в'язучих матеріалів з залишкових продуктів і відходів нафтопереробки. На модельних установках досліджено режими одержання в'язучих матеріалів в апаратах з турбулентним і суперкавітаційним перемішуванням. Визначено їх оптимальні рецептури і розроблено способи одержання. Створено математичну модель суперкавітаційного змішувача і розроблено метод інженерного розрахунку. Вивчено можливість одержання композиційних в'язучих матеріалів методом компаундування з використанням суперкавітаційних змішувачів на Кременчуцькому і Дрогобицькому НПЗ.

New possibilities of deriving of binding materials

L. N. Shkaraputa, V. V. Danilenko, L. A. Tishchenko

*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry of NAS of Ukraine,
1, Murmanskaya Sr., Kyiv, 02094, Ukraine, Fax.: (044) 573-25-52*

The results of binding materials original formula creation from oil processing residues and waste materials have been presented. Conditions of binding materials production in turbulent and supercavitational mixing apparatus on pilot models have been investigated. Optimum binding materials formula has been defined modes their production have been developed. Mathematical model of supercavitational amalgamator has been created, method of engineering calculation has been developed. The possibility of composite binding materials deriving by compounding method using supercavitational amalgamators on Kremenchug and Drobych oil processing plants has been investigated..